Extended-HÜCKEL-Berechnung der Energiebandstruktur von Übergangsmetallverbindungen mit eindimensionaler Kristallgeometrie

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Wolfhard Koch
aus Rauschenberg

1986

Extended-HÜCKEL-Berechnung der Energiebandstruktur von Übergangsmetallverbindungen mit eindimensionaler Kristallgeometrie

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Wolfhard Koch
aus Rauschenberg

1986

Tag der mündlichen Prüfung :	31. Juli 1986
Dekan :	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter :	Prof. Dr. F. F. Seelig
2. Berichterstatter :	Prof. Dr. G. Häfelinger

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1981 bis 1986 am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. F. F. Seelig.

Herrn Seelig, Heinz Karfunkel, Dietrich Hoffmann und besonders Klaus Strecker danke ich sehr für ihre Hilfe.

Der Stiftung Volkswagenwerk sowie Herrn Seelig bin ich für die finanzielle Unterstützung während der Promotion sehr dankbar.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0039

Inhalt

1. . . Einleitung 1
2. . . Problemstellung 2
3. . . Eindimensionale Kristalle 3
4. . . Liniengruppen 4
5. . . *Extended*-HÜCKEL-Modell 6
6. . . Symmetrieorbitale 8
6.1. . BLOCH-Summen 10
6.2. . Symmetrieorbitale von Liniengruppen höherer Ordnung 14
6.2.1. Orbitaltransformationen 15
6.2.2. Symmetrieoperationen 17
6.2.3. Projektionsoperationen 18
6.2.4. Transformationsmatrizen 20
7. . . Überlappungsmatrizen 22
8. . . *Extended*-HÜCKEL-Matrizen 25
9. . . LÖWDIN-Orthogonalisierungsverfahren 28
9.1. . Symmetrische Orthogonalisierung 30
9.2. . Kanonische Orthogonalisierung 30
10. . . Eigenvektoren und Eigenwerte 31
10.1. . Bänderindizierung 32
10.2. . Bänderbesetzung 33
11. . . MULLIKEN-Populationsanalyse 35
12. . . Valenzorbital-Ionisationspotentiale 39
12.1. . *Self-Consistence of Charge* (SCC) 41
12.2. . *Self-Consistence of Charge and Configuration* (SCCC) 43
13. . . Orbitalzusammensetzung, Bindungsordnung, Valenz und freie Valenz 44
14. . . Zustandsdichtehistogramm 45
15. . . Beispiele berechneter Bandstrukturen 49
15.1. . Cyano(phthalocyaninato)kobalt(III) 52
15.2. . Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II) 64
15.3. . Phthalocyaninato(μ-1,2,4,5-tetrazin)eisen(II) 70
15.4. . Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II) 77
15.5. . Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-eisen(II) 94
15.6. . Tris(thiophenolato)-eisen(III) 100
16. . . Zusammenfassung 106

Anhang

A . . . C_n- und C_{nv}-isogonale Liniengruppen und ihre Generatoren 107
B . . . Inäquivalente irreduzible Darstellungen aller C_n- und C_{nv}-isogonalen Liniengruppen ... 108
C . . . Anzahl symmetrieäquivalenter Atompositionen pro Einheitszelle 111
D . . . Symmetrieangepaßte Linearkombinationen von *s*-, *p*- und *d*-BLOCH-Summen aller C_n- und C_{nv}-isogonalen Liniengruppen ... 112
E . . . *Extended*-HÜCKEL-Matrixelemente des WOLFSBERG-HELMHOLZ-Modells 113
F . . . Ausgewählte Standard-Parametersätze für *Extended*-HÜCKEL-, SCC- und SCCC-Modellverfahren 116
G . . . Programmbeschreibung 123

Bibliographie

1. Einleitung

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten kristallinen Verbindungen besitzen als gemeinsames Strukturmerkmal *eine* ausgeprägte Vorzugsrichtung in ihrem räumlichen Aufbau. Sie bestehen aus parallelen Molekülstapeln, die durch schwache Bindungskräfte zusammengehalten werden; die Abstände zwischen den Molekülen jedes Stapels sind kurz im Vergleich zu den Abständen benachbarter Stapelanordnungen.

Der Anisotropie im geometrischen Aufbau solcher *eindimensionaler Kristalle* entspricht oft eine Anisotropie ihrer physikalischen Eigenschaften : z.B. sind *eindimensionale Leiter* Verbindungen mit metallischer Leitfähigkeit entlang ihrer geometrischen Vorzugsrichtung[1] [EPSTEIN und MILLER 1979], und eindimensionale Kristalle von Tetramethyltetraselenafulvalen-perchlorat $(TMTSF)_2ClO_4$ werden unter Normaldruck bei 1.2 K entlang der Vorzugsrichtung supraleitend [BECHGAARD und JÉROME 1982]. Obwohl der räumliche Aufbau vieler eindimensionaler Kristalle den LITTLEschen Strukturmodellen [LITTLE 1964 und 1974] für einen organischen Hochtemperatur-Supraleiter sehr nahe kommt, wurde noch kein eindimensionaler Supraleiter mit hoher Sprungtemperatur gefunden.

Eindimensionale Verbindungen können zweckmäßigerweise in drei Gruppen mit chemischen und strukturellen Gemeinsamkeiten unterteilt werden [HANACK 1980] :

1. *Charge-Transfer*-Komplexe mit stapelförmigem Aufbau aus Donor- und Akzeptorkomponenten (z.B. TTF-TCNQ[2])
2. konjugierte Polyene mit stereoregulärer Geometrie (z.B. Polyschwefelnitrid und substituiertes Polydiacetylen[3])
3. metallorganische und anorganische Kristalle mit kolumnarer Struktur (z.B. $PcNi(I_3)_{0.33}$[4] und $K_2[Pt(CN)_4]Cl_{0.32}(H_2O)_{2.6}$)

Eine Bibliographie der wichtigsten bis April 1982 erschienenen Publikationen über organische Leiter und Supraleiter enthält der Auf-

---

[1] Mit der anisotropen Geometrie seines Schichtengitters ist Graphit ein bekanntes Beispiel für einen *zweidimensionalen Leiter*.

[2] Tetrathiafulvalen-7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan

[3] mit H_3C-C_6H_4-SO_2-O-CH_2- als Substituenten

[4] Pc = Phthalocyaninato-

satz von JÉROME und SCHULZ [1982]. Einen Überblick über die Vielfalt der anorganischen eindimensionalen Verbindungen gibt der Artikel von MILLER und EPSTEIN [1976].

2. Problemstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die elektronische Bandstruktur eindimensionaler Kristalle auf der Basis semiempirischer Kristallorbitalverfahren vom *Extended*-HÜCKEL-Typ zu berechnen. Kennt man die Elektronenbesetzung der Energiebänder eines Kristalls, so lassen sich seine elektronischen Leitungseigenschaften qualitativ als metallisch, halbleitend oder isolierend charakterisieren.

Allerdings ist die Bestimmung des FERMI-Niveaus für quantenchemische Modelle ohne explizite Berücksichtigung der Elektronenabstoßung oft nicht möglich. Ein-Elektron-Modelle wie das *Extended*-HÜCKEL-Modell können zum Beispiel die Stabilität magnetisch isolierender (MOTT-)Zustände nicht erklären[1]. In solchen Fällen muß man versuchen, die elektronische Leitfähigkeitscharakteristik aus den Bandbreiten der obersten besetzten Energiebänder abzuschätzen.

Dadurch, daß Kristallorbitalenergien nur für wenige diskrete Wellenzahlen berechnet werden können, wird eine Interpolation der Orbitalenergien eines Bandes für beliebige Wellenzahlen der ersten BRILLOUIN-Zone nötig. Eine korrekte Interpolation ist aber nur dann möglich, wenn die Kristallorbitale in richtiger Weise zu Bändern zusammengefaßt werden. Bandindizierungsfehler im Bereich des FERMI-Niveaus können zu falschen Deutungen der elektronischen Leitfähigkeitscharakteristik führen.

Der Wunsch nach universeller Anwendbarkeit der Berechnungsmethode auf viele bereits hergestellte sowie hypothetische Vertreter eindimensionaler Kristalle erfordert besondere Rechentechniken. Metallorganische Kristalle mit kolumnarer Struktur besitzen Einheitszellen mit besonders großer Valenzorbitalbasis. Ihre oft hohen Kristallsymmetrien ermöglichen jedoch die Konstruktion von Symmetrieorbitalen, durch die man ein hochdimensionales Matrixeigenwertproblem in mehrere Matrixgleichungen kleinerer Dimension zerlegen kann. Auf diese Weise werden Energiebandbe-

[1] Ebensowenig kann die Existenz von *High-Spin*-Übergangsmetallkomplexen mit Ein-Elektron-Modellen gedeutet werden.

rechnungen vieler großer Systeme rechentechnisch erst realisierbar.

Eine Symmetrieanpassung der Basisorbitale bringt außer einer Blockdiagonalisierung des Matrixeigenwertproblems den Vorteil mit sich, daß Kristallorbitale nach irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Kristalls benannt und unterschieden werden können. Indem Kristallorbitale gleicher irreduzibler Darstellungen zu Bändern zusammengefaßt werden, wird das Bandindizierungsproblem eindeutig gelöst.

Der rechnerische Aufwand für Bandstrukturberechnungen eindimensionaler Kristalle mit vielen Valenzorbitalen pro Einheitszelle ist selbst mit dem einfachen *Extended*-HÜCKEL-Verfahren sehr groß. *Ab-initio*-Methoden auf Grundlage der HARTREE-FOCK-Approximation sind für solche Systeme nicht zu realisieren[1]. Durch die Arbeit von BÖHM [1983] ist neuerdings die Anwendung semiempirischer SCF-Verfahren[2] auch auf Systeme mit Übergangsmetallatomen möglich geworden.

Eine systematische Parametrisierung der Diagonalelemente einer *Extended*-HÜCKEL-Matrix ermöglichen die iterativen SCC-[3] und SCCC-Methoden[4], die im Gegensatz zu nichtiterativen Verfahren auch bei Übergangsmetallkomplexen plausible Ladungsverteilungen ergeben.

3. Eindimensionale Kristalle

Energiebandberechnungen sind generell nur dann möglich, wenn eine Einheitszelle definiert werden kann, aus der der gesamte Kristall durch Verschiebung parallel zu drei Hauptachsen konstruiert werden kann. Zu diesem Zweck muß die Geometrie eines realen eindimensionalen Kristalls oft stark idealisiert werden.

Um die elektronische Struktur eindimensionaler Kristalle zu beschreiben, werden die Wechselwirkungen paralleler Molekülstapel oder -ketten vollständig vernachlässigt. Aus dem gesamten Kristallverband wird ein Stapel bzw. eine Kette isoliert, die seinen

---

[1] Über die Anwendung von *ab-initio*-Verfahren auf stereoreguläre Polymere mit kleinen Einheitszellen informieren die Aufsätze von ANDRÉ [1980] und von KERTÉSZ [1982]

[2] *Self-Consistent Field*

[3] *Self-Consistence of Charge*

[4] *Self-Consistence of Charge and Configuration*

geometrischen und chemischen Aufbau repräsentieren kann : der reale eindimensionale Kristall wird ersetzt durch das Modell eines isolierten, nur in einer Richtung kristallisierten Gebildes.

Ferner wird angenommen, daß eindimensionale Kristalle chemisch homogen und störstellenfrei sind. In Analogie zur kristallographischen Elementarzelle müssen sich kleine Einheitszellen in starrer, translationssymmetrischer Anordnung definieren lassen. Die Einführung zyklischer (BORN-v.KÁRMÁN-)Randbedingungen erfordert, daß der eindimensionale Kristall eine große endliche Anzahl von Einheitzellen besitzt; abweichende Geometrien und Zusammensetzungen von Randzellen bleiben unberücksichtigt.

Die Anzahl der Atome von Einheitszellen PEIERLS-verzerrter eindimensionaler Kristallstrukturen steht in ganzzahligem Verhältnis zu denjenigen unverzerrter Geometrie. Entsprechend vervielfachen sich die Matrixdimensionen für ein PEIERLS-verzerrtes System, dessen Energiebandstruktur ermittelt werden soll.

4. Liniengruppen[1]

Die Symmetriegruppen dreidimensionaler, entlang einer geraden Linie translationsperiodischer Objekte heißen Liniengruppen. Die Elemente einer kontinuierlichen Liniengruppe $\mathbf{L}_\infty$ sind Symmetrieoperationen mit der allgemeinen Bezeichnung

$$(O|v+t) \qquad \text{mit} \quad 0 \leq v < 1 \quad \text{und} \quad t = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \quad . \tag{4.1}$$

Sie lassen die Gerade, die die Schwerpunkte aller Einheitszellen verbindet, ortsfest (*invariante Achse* , *Hauptachse*). Diskrete Liniengruppen $\mathbf{L}$ mit N Translationsperioden entstehen durch Einführung zyklischer Randbedingungen :

$$(O|v+N) = (O|v) \tag{4.2}$$

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem, dessen z-Achse mit der invarianten Achse identisch ist, wird eine Operation $(O|v+t)$ durch ihre Wirkung auf einen Ortsvektor

$$\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z \tag{4.3}$$

[1] [VUJIČIĆ, BOŽOVIĆ und HERBUT 1977]

definiert :

$$(O|v+t)\vec{r} = O\vec{r} + (v+t)a\vec{e}_x \tag{4.4}$$

a ist die Länge der Translationsperiode.
O repräsentiert folgende Punktgruppenoperationen, sowie deren nichtäquivalente Kombinationen (SCHÖNFLIES-Notation) :

1. die Identitätsoperation E ,
2. die Drehungen C_n um die Hauptachse mit dem Drehwinkel α :

$$\alpha = \frac{2\pi}{n} \quad , \quad \text{Zähligkeit} \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{4.5}$$

3. die Spiegelung σ_v an der xz-Ebene.

Mit dem Koordinatenursprung im Inversionszentrum einer Einheitszelle oder in einem ihrer Randpunkte auf der invarianten Achse gibt es außerdem :

4. die zweizählige Drehung C_2' um die x-Achse und
5. die Spiegelung σ_h an der xy-Ebene.

Die reinen Translationen $\{(E|t)|t = 0, 1, \ldots, N-1\}$ bilden die zyklische eindimensionale Translationsgruppe **T** der Ordnung N, die Untergruppe jeder diskreten Liniengruppe **L** mit N Translationsperioden ist :

$$\mathbf{T} \equiv \mathbf{L1} = \{(E|t)|t = 0, 1, \ldots, N-1\} \tag{4.6}$$

Ferner bilden die Symmetrieoperationen $(O|0)$ einer Liniengruppe **L** eine Punktgruppe **P**. Aus den gewählten Punktgruppenelementen E, C_n, σ_v, C_2' und σ_h können Teilmengen gebildet werden, die zusammen mit ihren nichtäquivalenten Kombinationen sämtliche möglichen Punktgruppen **P** der Liniengruppen **L** erzeugen (SCHÖNFLIES-Notation für Punktgruppen) :

$$\mathbf{P} \in \{\mathbf{C}_n, \mathbf{C}_{nv}, \mathbf{C}_{nh}, \mathbf{S}_{2n}, \mathbf{D}_n, \mathbf{D}_{nd}, \mathbf{D}_{nh}\} \tag{4.7}$$

P ist nur dann Untergruppe einer Liniengruppe **L**, wenn **L** *symmorph* ist, das heißt, wenn **L** weder Gleitspiegelebenen noch Schraubenachsen enthält ($v = 0$). Nichtsymmorphe Liniengruppen dagegen besitzen Symmetrieelemente mit $v \neq 0$: eine Rotation C_n mit anschließender Translation um $\frac{p}{n}a + t \quad (p = 1, 2, \ldots, n-1)$ in

z-Richtung ergibt die Schraubung $(C_n|\frac{p}{n}+t)$; $(\sigma_v|\frac{1}{2}+t)$ beschreibt eine Gleitspiegelung.

Im Gegensatz zu E, C_n und σ_v sind C_2' und σ_h spezielle Symmetrieelemente, die nur im Zentrum einer Einheitszelle und an ihren Randpunkten auf der invarianten Achse vorkommen können. Bei der Konstruktion von Symmetrieorbitalen für Liniengruppen werden die Punktgruppenoperationen C_2' und σ_h sowie sämtliche Kombinationen mit ihnen unberücksichtigt bleiben. Von den Punktgruppen, die sich aus den restlichen Generatoren E, C_n und σ_v erzeugen lassen, bleiben nur $\mathbf{C_n}$ und $\mathbf{C_{nv}}$ übrig.

Liniengruppen bezeichnet man durch internationale (HERMANN-MAUGUIN-)Symbole und das Präfix **L** für das lineare Gitter. Im **Anhang A** werden alle zu $\mathbf{C_n}$ und $\mathbf{C_{nv}}$ isogonalen Liniengruppen aufgeführt mit einer Liste ihrer Generatoren in allgemeiner, parametrischer Form.

5. *Extended*-HÜCKEL-Modell

Charakteristisch für das *Extended*-HÜCKEL-Modell ist die Aufteilung in Rumpf- und Valenzelektronen. In einem eindimensionalen Kristall mit N Einheitszellen tragen nur $K \cdot N$ s-, p- und d-Valenzelektronen zum Elektronensystem des Atomrumpfgerüsts bei.

Vom HAMILTON-Operator $\mathcal{H}$ wird angenommen, daß er sich als Summe von $K \cdot N$ effektiven Ein-Elektron-Operatoren approximieren läßt :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{K \cdot N} h_{eff}(i) \quad , \tag{5.1}$$

wobei h_{eff} vollständig bestimmt ist durch die Elemente seiner Matrixdarstellung $\mathbf{H}$ in einem normierten Satz von $M \cdot N$ Valenzorbitalen :

$$\{|\Phi_\mu\rangle|\mu = 1, 2, \ldots, M \cdot N\} \tag{5.2}$$

M ist die Anzahl der Valenzorbitale pro Einheitszelle.

Ein Ansatz zur Berechnung der Matrixelemente von $\mathbf{H}$ lautet

[WOLFSBERG und HELMHOLZ 1952 ; HOFFMANN 1963] :

$$(\mathbf{H})_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} = \langle\Phi_\mu|h_{eff}|\Phi_\nu\rangle = \begin{cases} V_\mu & \text{falls } \nu = \mu \\ \frac{1}{2}F(V_\mu + V_\nu)S_{\mu\nu} & \text{falls } \nu \neq \mu \end{cases} \tag{5.3}$$

V_μ ist das Valenzorbital-Ionisationspotential (mit negativem Vorzeichen) eines Elektrons im μ-ten Valenzorbital,
F ist ein dimensionsloser Skalierungsfaktor,
$S_{\mu\nu}$ ist ein Element der Überlappungsmatrix $\mathbf{S}$:

$$(\mathbf{S})_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} = \langle\Phi_\mu|\Phi_\nu\rangle \tag{5.4}$$

Bei normierter Valenzorbitalbasis ist

$$S_{\mu\mu} = 1 \quad . \tag{5.5}$$

Für die Außerdiagonalelemente ($\nu \neq \mu$) von $\mathbf{H}$ sind außer dem Ansatz (5.3) noch vier weitere modifizierte Formeln vorgeschlagen worden [BALLHAUSEN und GRAY 1962 ; CUSACHS 1965 ; YERANOS 1966 ; AMMETER u.a. 1978].

Gesucht ist ein Satz von Orbitalen

$$\{|\Psi_i\rangle|i = 1, 2, \ldots, M \cdot N\} \quad , \tag{5.6}$$

die Eigenfunktionen von h_{eff} sind :

$$h_{eff}|\Psi_i\rangle = \mathrm{E}_i|\Psi_i\rangle \tag{5.7}$$

Entwickelt man $|\Psi_i\rangle$ als eine Linearkombination der Valenzorbitale

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^{M\cdot N} C_{\mu i}|\Phi_\mu\rangle \quad , \qquad i = 1, 2, \ldots, M \cdot N \quad , \tag{5.8}$$

so erhält man mit Hilfe des linearen Variationsprinzips die folgende Matrixeigenwertgleichung der nichtorthogonalen Valenzorbitalbasis :

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE} \tag{5.9}$$

Sobald die Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$ aus dem gewählten Valenzorbitalsatz des chemischen Systems berechnet worden sind,

können die Elemente der *Extended*-HÜCKEL-Matrix $\mathbf{H}$ entsprechend dem Ansatz (5.3) bestimmt werden. Die Orthogonalisierung der Valenzorbitalbasis führt zu einem neuen Eigenwertproblem der Form

$$\mathbf{H'C'} = \mathbf{C'E} \quad , \tag{5.10}$$

das durch Diagonalisierung von $\mathbf{H'}$ zu lösen ist :

$$\mathbf{C'^{\dagger}H'C'} = \mathbf{E} \tag{5.11}$$

Die den Ortsfunktionen $\{|\Psi_i(\mathbf{r})\rangle | i = 1, 2, \ldots, M \cdot N\}$ zugehörigen $2 \cdot M \cdot N$ Spinorbitale

$$\left\{ \begin{array}{l} |\mathrm{X}_{2i-1}(\mathbf{x})\rangle = |\Psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega)\rangle \\ |\mathrm{X}_{2i}(\mathbf{x})\rangle = |\Psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega)\rangle \end{array} \right\} \qquad i = 1, 2, \ldots, M \cdot N \tag{5.12}$$

sind ebenfalls Eigenfunktionen von h_{eff} :

$$h_{eff}(i)|\mathrm{X}_j(\mathbf{x}_i)\rangle = \mathrm{E}_j|\mathrm{X}_j(\mathbf{x}_i)\rangle \tag{5.13}$$

$\mathbf{r}$ bezeichnet den Ortsvektor,
ω die Spinkoordinate des Elektrons in $|\Psi_i(\mathbf{r})\rangle$,

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}. \tag{5.14}$$

Der Annahme (5.1) folgend ist das HARTREE-Produkt der $K \cdot N$ besetzten Spinorbitale

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{K \cdot N})\rangle = |\mathrm{X}_i(\mathbf{x}_1)\mathrm{X}_j(\mathbf{x}_2) \ldots \mathrm{X}_k(\mathbf{x}_{K \cdot N})\rangle \tag{5.15}$$

Eigenfunktion des HAMILTON-Operators

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = \mathcal{E}|\Psi\rangle \tag{5.16}$$

mit dem Eigenwert $\mathcal{E}$, der Gesamtenergie des Zustands $|\Psi\rangle$.
$\mathcal{E}$ ist gleich der Summe der Orbitalenergien aller besetzten Spinorbitale :

$$\mathcal{E} = \mathrm{E}_i + \mathrm{E}_j + \ldots + \mathrm{E}_k \tag{5.17}$$

6. Symmetrieorbitale

Aus einem gegebenen Satz von Atomorbitalen

$$\{|\Phi_\mu\rangle | \mu = 1, 2, \ldots, M \cdot N\} \tag{6.1}$$

eines starren Atomrumpfgerüsts der Liniengruppe **L** läßt sich mit Hilfe der Projektionsoperatoren

$$P_l(\gamma) = \sum_{(O|v+t)\in \mathbf{L}} {}^{\gamma}D^*_{ll}(O|v+t)[O|v+t] \qquad l = 1,2,\ldots,d_\gamma \quad (6.2)$$

ein Satz von Symmetrieorbitalen der γ-ten irreduziblen Darstellung (mit Dimension d_γ) von **L** konstruieren :

$$\{|\Phi_\mu(\gamma))|\mu = 1,2,\ldots,dimV_\gamma\} \quad (6.3)$$

Der durch den Atomorbitalsatz (6.1) aufgespannte Funktionenraum V der Dimension $dimV = M \cdot N$ kann auf diese Weise in eine Anzahl von Unterräumen V_γ zerlegt werden.
${}^{\gamma}D^*_{ll}(O|v+t)$ ist das komplex konjugierte l-te Diagonalelement der Darstellungsmatrix ${}^{\gamma}\mathbf{D}(O|v+t)$ der Symmetrieoperation $(O|v+t)$ einer irreduziblen Darstellung γ von **L**.
$[O|v+t]$ ist der auf ein Atomorbital $\Phi\{\vec{r}-\vec{R}\}$ des Funktionensatzes (6.1) einwirkende Symmetrieoperator folgender Definition :

$$[O|v+t]\Phi\{\vec{r}-\vec{R}\} \equiv \Phi\{(O|v+t)^{-1}(\vec{r}-\vec{R})\} \quad (6.4)$$

$\vec{R}$ ist der Ortsvektor des Repräsentanten einer Familie symmetrieäquivalenter Atome :

$$\vec{R} = X\vec{e}_x + Y\vec{e}_y + Z\vec{e}_z \quad (6.5)$$

Insgesamt bewirkt die Projektion eines beliebigen Atomorbitals Φ aus (6.1) :

$$P_l(\gamma)\Phi = \begin{cases} 0 \\ \text{oder} \\ \Phi(\gamma) \end{cases} \quad (6.6)$$

Die allgemeine Vorschrift zur Konstruktion von Symmetrieorbitalen der irreduziblen Darstellung γ einer Liniengruppe **L** lautet [BOŽOVIĆ und DELHALLE 1984] :

- Bestimme die (reduziblen) Darstellungsmatrizen von $[O|v+t]$ in der Atomorbitalbasis (6.1) für jede Symmetrieoperation $(O|v+t) \in \mathbf{L}$.
- Bilde die Projektionsoperatoren (6.2) und wende sie auf jedes Atomorbital eines Repräsentanten symmetrieäquivalenter Atome an.

— Wähle aus der so gefundenen Menge von Symmetrieorbitalen einen linear unabhängigen Satz aus.

Die Gesamtzahl der linear unabhängigen Symmetrieorbitale aller irreduziblen Darstellungen ist $M \cdot N$:

$$dimV = \sum_{\gamma} dimV_{\gamma} = M \cdot N \tag{6.7}$$

Voraussetzung für die Anwendung dieser allgemeinen Vorschrift ist die Kenntnis sämtlicher inäquivalenter irreduzibler Darstellungen von **L**.

6.1. BLOCH-Summen

Die einfachste endliche Liniengruppe $\mathbf{L1} \equiv \mathbf{T}$ ist eine zyklische Gruppe der Ordnung N. N-fache Ausführung jeder Translation $(E|t)$ führt zur Identitätsoperation $(E|0)$:

$$(E|t)^N = (E|0) \tag{6.8}$$

Die irreduziblen Darstellungen von **T** leiten sich aus folgenden Sätzen ab :

— Zyklische Gruppen sind ABELsch oder kommutativ.

— Jedes Element einer ABELschen Gruppe stellt eine Klasse für sich dar; **T** besteht also aus N Klassen.

— Die Zahl der inäquivalenten irreduziblen Darstellungen einer Gruppe ist gleich der Zahl ihrer Klassen; **T** besitzt also N irreduzible Darstellungen.

— Für die Ordnung h einer Gruppe gilt allgemein :

$$h = \sum_{\gamma=1}^{N} d_{\gamma}^2 \tag{6.9}$$

d_{γ} ist die Dimension der γ-ten irreduziblen Darstellung.
Für **T** gilt entsprechend :

$$N = \sum_{\gamma=1}^{N} d_{\gamma}^2 \tag{6.10}$$

(6.10) ist genau dann erfüllt, wenn für alle γ gilt :

$$d_\gamma = 1 \tag{6.11}$$

Alle irreduziblen Darstellungen von **T** sind eindimensional.

Die Identitätsoperation $(E|0)$ wird bei allen N irreduziblen Darstellungen durch die Zahl 1 repräsentiert :

$$^\gamma D(E|0) = 1 \tag{6.12}$$

Für die anderen Symmetrieelemente $(E|t)$ folgt aus (6.8) und (6.12):

$$(^\gamma D(E|t))^N = {}^\gamma D(E|0) = 1 \tag{6.13}$$

Die N verschiedenen Lösungen von (6.13)

$$^\gamma D(E|t) = \exp(2\pi i \frac{\gamma t}{N}) \tag{6.14}$$

heißen komplexe Einheitswurzeln der Kreisteilungsgleichung (6.13). Sie zerlegen den Umfang des Einheitskreises um den Nullpunkt der komplexen Zahlenebene in N gleiche Teile und bilden bezüglich ihrer Multiplikation eine zu **T** isomorphe zyklische Gruppe der Ordnung N [KUTZELNIGG 1975, 492.]. Die Lösungen (6.14) sind also inäquivalente irreduzible Darstellungen von **T**.

Äquivalent zur Kreisteilung in N gleiche Teile mit dem ganzzahligen Index γ

$$1 \leq \gamma \leq N \tag{6.15}$$

ist die Kreisteilung mit

$$-\frac{N}{2} < \gamma \leq \frac{N}{2} \quad \text{, falls } N \text{ gerade und} \tag{6.16}$$

$$-\frac{N}{2} < \gamma < \frac{N}{2} \quad \text{, falls } N \text{ ungerade ist.} \tag{6.17}$$

Führt man ferner die Länge L des endlichen eindimensionalen Kristallgitters ein :

$$L = Na \quad , \tag{6.18}$$

dann wird aus Gleichung (6.14)

$$^\gamma D(E|t) = \exp(2\pi i \frac{\gamma t}{L} a) = \exp(ikta) \tag{6.19}$$

mit

$$k := \frac{2\pi}{L}\gamma \quad . \tag{6.20}$$

Die Wellenzahl k mit der Dimension einer reziproken Länge ist der Index, mit dem die irreduziblen Darstellungen von $\mathbf{T}$ gekennzeichnet werden. Aus (6.16) und (6.18) folgt, daß k alle N Werte (6.20) zwischen

$$-\frac{2\pi}{L}\cdot\frac{N}{2} < k \leq \frac{2\pi}{L}\cdot\frac{N}{2} \tag{6.21}$$

annehmen kann :

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} \tag{6.22}$$

Dieses Intervall der Wellenzahlen k, die erste BRILLOUIN-Zone, kann als Einheitszelle im reziproken eindimensionalen Kristallgitter interpretiert werden.

Der Projektionsoperator der irreduziblen Darstellung k von $\mathbf{T}$

$$\mathcal{P}(k) = \sum_{(E|t)\in\mathbf{T}} {}^{k}D^{*}(E|t)[E|t] \quad , \tag{6.23}$$

der auf ein Atomorbital $\Phi^0 := \Phi\{\vec{r}-\vec{R}_0\}$ eines Atomrepräsentanten am Ort

$$\vec{R}_0 = X\vec{e}_x + Y\vec{e}_y + Z_0\vec{e}_z \qquad \text{mit} \quad 0 \leq Z_0 < a \tag{6.24}$$

einwirkt, erzeugt ein Symmetrieorbital der irreduziblen Darstellung k, die BLOCH-Summe $\Phi(k)$ (6.27) :

$$\Phi^t := [E|t]\Phi\{\vec{r}-\vec{R}_0\} \equiv \Phi\{(E|t)^{-1}(\vec{r}-\vec{R}_0)\} = \Phi\{\vec{r}-\vec{R}_0 - ta\vec{e}_z\} \tag{6.25}$$

$$\mathcal{P}(k)\Phi^0 = \sum_{t=0}^{N-1} \exp(-ikta)\Phi^t \tag{6.26}$$

Damit die Summe der Betragsquadrate aller Linearkombinations-Koeffizienten normiert ist, muß (6.26) mit dem Faktor $N^{-\frac{1}{2}}$ multipliziert werden :

$$\Phi(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{t=0}^{N-1} \exp(-ikta)\Phi^t \tag{6.27}$$

Integrale der Form (5.4) und (5.3)

$$\langle \Phi_\mu(k)|\Phi_\nu(k')\rangle \qquad \text{und} \qquad \langle \Phi_\mu(k)|h_{eff}|\Phi_\nu(k')\rangle \tag{6.28}$$

können nur dann von Null verschieden sein, wenn die identische Darstellung ${}^0D$ in der Zerlegung einer direkten Produktdarstellung

$${}^{kk'}D = {}^kD^* \otimes {}^{k'}D \tag{6.29}$$

enthalten ist [SCHLÄFER und GLIEMANN 1967, 324.] :

$${}^kD^* \otimes {}^{k'}D \supseteq {}^0D \tag{6.30}$$

Diese Auswahlregel ist nur dann erfüllt, wenn

$${}^kD = {}^{k'}D \quad , \tag{6.31}$$

das heißt, wenn

$$k = k' \quad . \tag{6.32}$$

Man kann deshalb die M BLOCH-Summen einer irreduziblen Darstellung k als Basisorbitale verwenden

$$\{|\Phi_\mu(k)\rangle|\mu = 1, 2, \ldots, M\} \tag{6.33}$$

und Kristallorbitale

$$\{|\Psi_i(k)\rangle|i = 1, 2, \ldots, M\} \tag{6.34}$$

als Linearkombination von BLOCH-Summen entwickeln :

$$|\Psi_i(k)\rangle = \sum_{\mu=1}^{M} C_{\mu i}(k)|\Phi_\mu(k)\rangle \qquad i = 1, 2, \ldots, M \tag{6.35}$$

Das $(M \cdot N) \times (M \cdot N)$-dimensionale Eigenwertproblem (5.9) zerfällt dadurch in N separate Gleichungen der Dimension $M \times M$

$$\mathbf{H}(k)\mathbf{C}(k) = \mathbf{S}(k)\mathbf{C}(k)\mathbf{E}(k) \quad , \tag{6.36}$$

die für eine geringe Anzahl von Wellenzahlen k der ersten BRILLOUIN-Zone getrennt gelöst werden können. Durch Interpolation

der Funktionswerte $E_i(k)(i = 1, 2, \ldots, M)$ erhält man die stetigen Kurven $E(k)$ aller M Energiebänder.

6.2. Symmetrieorbitale von Liniengruppen höherer Ordnung

Für eindimensionale Kristalle mit Liniengruppensymmetrien höherer Ordnung kann ein von M BLOCH-Summen

$$\{|\Phi_\mu(k)\rangle|\mu = 1, 2, \ldots, M\} \tag{6.37}$$

aufgespannter Funktionenraum V_k der Dimension $dimV_k = M$ in eine Anzahl weiterer Unterräume V_{k,Γ_m} niedrigerer Dimension zerlegt werden :

$$dimV_k = \sum_{\Gamma_m} dimV_{k,\Gamma_m} = M \tag{6.38}$$

Die Projektionsoperatoren der Γ_m-ten irreduziblen Darstellung einer Liniengruppe $\mathbf{L}$, die auf eine BLOCH-Summe des gewählten Repräsentanten einer Atomfamilie einwirken,

$$ {}_k\mathcal{P}_l(\Gamma_m) = \sum_{(O|v+t)\in\mathbf{L}} {}^{\Gamma_m}_{k}D^*_{ll}(O|v+t)[O|v+t] \tag{6.39}$$

$$= \sum_{(O|v)\in\mathbf{L}} {}^{\Gamma_m}_{k}D^*_{ll}(O|v)[O|v] \quad l = 1, 2, \ldots, d_{\Gamma_m} \tag{6.40}$$

ergeben entweder Null, oder sie erzeugen ein Symmetrieorbital $\Phi(k, \Gamma_m)$ der Γ_m-ten irreduziblen Darstellung von $\mathbf{L}$ [BOŽOVIĆ 1982] :

$$ {}_k\mathcal{P}_l(\Gamma_m)\Phi(k) = \begin{cases} 0 \\ \text{oder} \\ \Phi(k, \Gamma_m) \end{cases} \tag{6.41}$$

Die inäquivalenten irreduziblen Darstellungen ${}^{\Gamma_m}_{k}\mathbf{D}(O|v+t)$ aller diskreten Liniengruppen sind von BOŽOVIĆ, VUJIČIĆ und HERBUT [1978 und 1981] konstruiert und in einer allgemeinen Form tabelliert worden. Die irreduziblen Darstellungen der vereinfachten Form (6.40) von ${}_k\mathcal{P}_l(\Gamma_m)$

$${}^{\Gamma_m}_{k}D_{ll}(O|v) = {}^{\Gamma_m}_{k}D_{ll}(O|v+t) \cdot \exp(-ikta) \tag{6.42}$$

entsprechen denjenigen von $(O|v+t) \in \mathbf{L}$ ohne ganzzahlige Translationskomponente.

Die höhere Symmetrie des Zentrums ($k = 0$) und der Ränder ($k = \pm\frac{\pi}{a}$) der ersten BRILLOUIN-Zone gegenüber allen anderen Wellenzahlen bleibt bei der Konstruktion von Symmetrieorbitalen

$$\{|\Phi_\mu(k, \Gamma_m)\rangle | \mu = 1, 2, \ldots, dim V_{k,\Gamma_m}\} \tag{6.43}$$

unberücksichtigt; nur die Liniengruppen der Tabelle aus **Anhang A** sind Gegenstand der folgenden Konstruktionsvorschriften. Tabellen aller irreduziblen Darstellungen der Liniengruppen aus **Anhang A** werden im **Anhang B** wiedergegeben.

Eine Operation $[O|v]$ auf eine BLOCH-Summe $\Phi(k)\{\vec{r} - \vec{R}_0\}$ eines Atomrepräsentanten am Ort $\vec{R}_0$ (6.24) besteht aus zwei Teilen [BOŽOVIĆ und DELHALLE 1984] :

— einer Orbitaltransformation am Ort $\vec{R}_0$:

$$O\Phi(k)\{\vec{r}\} \Rightarrow \tilde{\Phi}(k)\{\vec{r}\} \tag{6.44}$$

— und einer anschließenden Symmetrieoperation :

$$(O|v)\vec{R}_0 \Rightarrow \widetilde{\vec{R}_0} \tag{6.45}$$

Zusammen :

$$[O|v]\Phi(k)\{\vec{r} - \vec{R}_0\} = \tilde{\Phi}(k)\{\vec{r} - \widetilde{\vec{R}_0}\} \tag{6.46}$$

6.2.1. Orbitaltransformationen[1]

Atomorbitale einer magnetischen Quantenzahl m_s der Form

$$\Phi^{m_s} = f(r, \vartheta) \exp(i m_s \varphi) \tag{6.47}$$

sind komplexwertige Funktionen der sphärischen Koordinaten r, ϑ und φ. Linearkombinationen komplexer Atomfunktionenpaare

$$\{\Phi^{m_s}, \Phi^{-m_s}\} \tag{6.48}$$

[1] [BOŽOVIĆ und DELHALLE 1984]

können durch äquivalente Linearkombinationen reeller Atomorbitalpaare

$$\{\Phi_+^{|m_z|}, \Phi_-^{|m_z|}\} \tag{6.49}$$

ersetzt werden :

$$\Phi_+^{|m_z|} = f(r,\vartheta)\cos(|m_z|\varphi) \tag{6.50}$$

$$\Phi_-^{|m_z|} = f(r,\vartheta)\sin(|m_z|\varphi) \tag{6.51}$$

In dieser Klassifizierung gehören s-, p_z- und d_{z^2}-Orbitale zum Φ^0-Typ :

$$s, p_z, d_{z^2} : \Phi^0 \tag{6.52}$$

$\{p_x, p_y\}$ und $\{d_{xz}, d_{yz}\}$ sind Atomorbitalpaare vom $\{\Phi_+^1, \Phi_-^1\}$-Typ:

$$\{p_x, p_y\}, \{d_{xz}, d_{yz}\} : \{\Phi_+^1, \Phi_-^1\} \tag{6.53}$$

und $\{d_{x^2-y^2}, d_{xy}\}$ gehören zum Typ $\{\Phi_+^2, \Phi_-^2\}$:

$$\{d_{x^2-y^2}, d_{xy}\} : \{\Phi_+^2, \Phi_-^2\} \tag{6.54}$$

Die Wirkungen von Symmetrieoperationen C_n^s $(n = 1, 2, \ldots;$ $s = 0, 1, \ldots, n-1)$ auf die verschiedenen Atomorbitaltypen sind folgende :

$$C_n^s \Phi^0 = \Phi^0 \tag{6.55}$$

$$C_n^s \Phi_+^{|m_z|} = +\cos(|m_z|s\alpha)\Phi_+^{|m_z|} + \sin(|m_z|s\alpha)\Phi_-^{|m_z|} \tag{6.56}$$

$$C_n^s \Phi_-^{|m_z|} = -\sin(|m_z|s\alpha)\Phi_+^{|m_z|} + \cos(|m_z|s\alpha)\Phi_-^{|m_z|} \tag{6.57}$$

mit $\alpha = \frac{2\pi}{n}$.

Die Spiegelung σ_v an der xz-Ebene bewirkt folgende Transformationen :

$$\sigma_v \Phi^0 = \Phi^0 \tag{6.58}$$

$$\sigma_v \Phi_+^{|m_z|} = \Phi_+^{|m_z|} \tag{6.59}$$

$$\sigma_v \Phi_-^{|m_z|} = -\Phi_-^{|m_z|} \tag{6.60}$$

Zur Charakterisierung der Atomorbitalsorten genügt *ein* Parameter λ :

Tabelle 6.1 Atomorbitalparameter λ

λ	Atomorbitaltyp
0	s, p_z, d_{z^2}
1	p_x, d_{xz}
-1	p_y, d_{yz}
2	$d_{x^2-y^2}$
-2	d_{xy}

Mit Hilfe des Parameters λ und einer Funktion

$$sign(\lambda) := \begin{cases} 1 & \text{falls } \lambda \geq 0 \\ -1 & \text{falls } \lambda < 0 \end{cases} \tag{6.61}$$

kann man die Gleichungen (6.55) bis (6.60) zusammenfassen :

$$C_n^s \Phi_\lambda = \cos(\lambda s\alpha)\Phi_\lambda + \sin(\lambda s\alpha)\Phi_{-\lambda} \tag{6.62}$$

$$\sigma_v \Phi_\lambda = sign(\lambda)\Phi_\lambda \tag{6.63}$$

Für die zusammengesetzte Operation $\sigma_v C_n^s$ gilt :

$$\sigma_v C_n^s \Phi_\lambda = sign(\lambda) C_n^s \Phi_\lambda = sign(\lambda)\Big(\cos(\lambda s\alpha)\Phi_\lambda + \sin(\lambda s\alpha)\Phi_{-\lambda}\Big) \tag{6.64}$$

6.2.2. Symmetrieoperationen[1]

Führt man mit dem Ortsvektor $\vec{R}_0$ (6.24) des Atomrepräsentanten alle Symmetrieoperationen $(O|v)$ aus, so erhält man die Ortskoordinaten der ganzen Familie symmetrieäquivalenter Atome :

$$\begin{aligned}(C_n^s|v)\vec{R}_0 &= (C_n^s|v)\{X\vec{e}_x + Y\vec{e}_y + Z_0\vec{e}_z\} \\ &= \Big(\cos(s\alpha)X + \sin(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_x \\ &- \Big(\sin(s\alpha)X - \cos(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_y\end{aligned}$$

[1] [BOŽOVIĆ und DELHALLE 1984]

$$+ (Z_0 + va)\vec{e}_z \tag{6.65}$$

$$\begin{aligned}(\sigma_v C_n^s|v)\vec{R}_0 &= (\sigma_v C_n^s|v)\{X\vec{e}_x + Y\vec{e}_y + Z_0\vec{e}_z\} \\ &= \Big(\cos(s\alpha)X + \sin(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_x \\ &+ \Big(\sin(s\alpha)X - \cos(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_y \\ &+ (Z_0 + va)\vec{e}_z \end{aligned} \tag{6.66}$$

Anhang C gibt die Anzahl symmetrieäquivalenter Atompositionen pro Einheitszelle für die Liniengruppen aus **Anhang A** in Abhängigkeit der möglichen Atomlagen des Repräsentanten an.

6.2.3. Projektionsoperationen[1]

Orbitaltransformationen $O\Phi(k)\{\vec{r}\}$ (6.44) und Symmetrieoperationen $(O|v)\vec{R}_0$ definieren zusammen die Operationen $[O|v]$ auf eine BLOCH-Summe $\Phi_\lambda(k)\{\vec{r} - \vec{R}_0\}$ vom Typ λ (**Tabelle 6.1**) :

$$\begin{aligned}[C_n^s|v]\Phi_\lambda(k)\{\vec{r} - \vec{R}_0\} = \\ \cos(\lambda s\alpha)\Phi_\lambda(k)\Big\{\Big(x - \cos(s\alpha)X - \sin(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_x \\ + \Big(y + \sin(s\alpha)X - \cos(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_y \\ + (z - Z_0 - va)\vec{e}_z\Big\} \\ + \sin(\lambda s\alpha)\Phi_{-\lambda}(k)\Big\{\Big(x - \cos(s\alpha)X - \sin(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_x \\ + \Big(y + \sin(s\alpha)X - \cos(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_y \\ + (z - Z_0 - va)\vec{e}_z\Big\}\end{aligned} \tag{6.67}$$

$$\begin{aligned}[\sigma_v C_n^s|v]\Phi_\lambda(k)\{\vec{r} - \vec{R}_0\} = \\ sign(\lambda)\Big[\cos(\lambda s\alpha)\Phi_\lambda(k)\Big\{\Big(x - \cos(s\alpha)X - \sin(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_x \\ + \Big(y - \sin(s\alpha)X + \cos(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_y\end{aligned}$$

[1] [BOŽOVIĆ und DELHALLE 1984]

$$+ (z - Z_0 - va)\vec{e}_z \Big\}$$
$$+ \sin(\lambda s\alpha)\Phi_{-\lambda}(k)\Big\{\Big(x - \cos(s\alpha)X - \sin(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_x$$
$$+ \Big(y - \sin(s\alpha)X + \cos(s\alpha)Y\Big)\vec{e}_y$$
$$+ (z - Z_0 - va)\vec{e}_z \Big\}\Big] \qquad (6.68)$$

Mit den irreduziblen Darstellungen aus **Anhang B** sowie den Gleichungen (6.40), (6.42), (6.67) und (6.68) können die Projektionsoperatoren (6.41)

$$_k\mathcal{P}_l(\Gamma_m)\Phi_\lambda(k)\{\vec{r} - \vec{R}_0\} \qquad (6.69)$$

aller Liniengruppen aus **Anhang A** für alle Γ_m, l und λ formuliert werden. Die von (6.69) erzeugten symmetrieangepaßten Linearkombinationen von s-, p- und d-BLOCH-Summen aller betrachteten Liniengruppen sind im **Anhang D** zusammengefaßt. Projektionsoperatoren zweidimensionaler Darstellungen liefern bei gegebenem m für $l = 1$ dieselben Linearkombinationen wie für $-m$ und $l = 2$:

$$_k\mathcal{P}_1(E_m) = {}_k\mathcal{P}_2(E_{-m}) \qquad (6.70)$$

Im **Anhang D** entfällt deshalb der Index l.

Um M linear unabhängige symmetrieangepaßte Linearkombinationen von BLOCH-Summen zu erzeugen, genügt es im allgemeinen, einen Orbitalrepräsentanten $\Phi_\lambda(k)\{\vec{r} - \vec{R}_0\}$ mit dem Kernort $\vec{R}_0$ der 0-ten Einheitszelle ($0 \leq Z_0 < a$) zu wählen. Im Falle einer nichtspeziellen Lage der Zentren einer Atomfamilie bedarf es zur Konstruktion von Symmetrieorbitalen zweidimensionaler Darstellungen eines zusätzlichen Orbitalrepräsentanten

$$\Phi_\lambda(k)\{\vec{r} - \sigma_v\vec{R}_0\} = \Phi_\lambda(k)\{\vec{r} - \vec{R}_0'\} \qquad (6.71)$$

mit dem Kernort $\vec{R}_0'$, der durch Spiegelung von $\vec{R}_0$ an der xz-Ebene hervorgeht :

$$\vec{R}_0' = X\vec{e}_x - Y\vec{e}_y + Z_0\vec{e}_z \qquad (0 \leq Z_0 < a) \qquad (6.72)$$

In diesem Fall ist der Drehwinkel $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ mit negativem Vorzeichen zu versehen.

Linear abhängige, von ${}_k\mathcal{P}(\Gamma_m)$ erzeugte Linearkombinationen unterscheiden sich nur durch einen konstanten Faktor i, $-i$ oder -1 voneinander und sind zu eliminieren.

Analog zu (6.27) kann jede symmetrieangepaßte Linearkombination ferner mit einem Faktor multipliziert werden, der die Summe der Betragsquadrate aller Koeffizienten normiert. Für jede Wellenzahl k und jede irreduzible Darstellung Γ_m mit $dim V_{k,\Gamma_m} \neq 0$ entsteht so ein Satz von Symmetrieorbitalen

$$\{|\Phi_\mu(k,\Gamma_m)\rangle | \mu = 1,2,\ldots,dim V_{k,\Gamma_m}\} \quad . \tag{6.73}$$

6.2.4. Transformationsmatrizen

Bezeichnet man den Linearkombinationskoeffizienten der i-ten BLOCH-Summe einer Wellenzahl k im μ-ten Symmetrieorbital $\Phi_\mu(k,\Gamma_m)$ mit $\Theta_{i\mu}(k,\Gamma_m)$, so definieren alle $\Theta_{i\mu}(k,\Gamma_m)$ eine Rechteckmatrix der Dimension $M \times dim V_{k,\Gamma_m}$, die eine Zeilenvektordarstellung der BLOCH-Summen-Basis $\mathbf{\Phi}^\dagger(k)$ in diejenige der Symmetrieorbitalbasis $\mathbf{\Phi}^\dagger(k,\Gamma_m)$ überführt :

$$\mathbf{\Phi}^\dagger(k,\Gamma_m) = \mathbf{\Phi}^\dagger(k)\mathbf{\Theta}(k,\Gamma_m) \tag{6.74}$$

Matrixelemente $\Theta_{i\mu}(k,\Gamma_m)$ der symmorphen Liniengruppen $\mathbf{L}n$, $\mathbf{L}nm$ und $\mathbf{L}nmm$ sind von der Wellenzahl k unabhängig. In diesen Fällen ist die Bezeichnung $\mathbf{\Theta}(k,\Gamma_m)$ durch $\mathbf{\Theta}(\Gamma_m)$ zu ersetzen. Durch die Normierung analog zu (6.27) gilt für die so definierte Rechteckmatrix $\mathbf{\Theta}(k,\Gamma_m)$:

$$\mathbf{\Theta}^\dagger(k,\Gamma_m)\mathbf{\Theta}(k,\Gamma_m) = \mathbf{1}_{dim V_{k,\Gamma_m}} \tag{6.75}$$

Ihre Spaltenvektoren sind zueinander unitär :

$$\sum_{i=1}^{M} \Theta^*_{i\mu}\Theta_{i\nu} = \delta_{\mu\nu} \tag{6.76}$$

Die geordnete Zusammenfassung der Rechteckmatrizen $\mathbf{\Theta}(k,\Gamma_m)$ aller irreduzibler Darstellungen Γ_m in einem quadratischen Feld der Dimension $M \times M$ ergibt eine unitäre Transformationsmatrix $\mathbf{T}(k)$ [SEELIG 1979] :

$$\mathbf{T}^\dagger(k)\mathbf{T}(k) = \mathbf{T}(k)\mathbf{T}^\dagger(k) = \mathbf{1}_M \tag{6.77}$$

Für die symmorphen Liniengruppen $\mathbf{L}n$, $\mathbf{L}nm$ und $\mathbf{L}nmm$ sind die Transformationsmatrizen aller Wellenzahlen k identisch; die Bezeichnung $\mathbf{T}(k)$ kann durch $\mathbf{T}$ ersetzt werden.

Folgende Matrixgleichungen führen zum blockdiagonalisierten Eigenwertproblem der symmetrieangepaßten BLOCH-Summen-Basis [SEELIG 1979] : ausgehend von (6.36) erhält man durch Linksmultiplikation mit $\mathbf{T}^{\dagger}(k)$ und Einschub der Einheitsmatrix (6.77):

$$\underbrace{\mathbf{T}^{\dagger}(k)\mathbf{H}(k)\Big(\mathbf{T}(k)\,\mathbf{T}^{\dagger}(k)\Big)\mathbf{C}(k)}_{\mathbf{H_B}(k)\qquad\mathbf{C_B}(k)} = \underbrace{\mathbf{T}^{\dagger}(k)\mathbf{S}(k)\Big(\mathbf{T}(k)\,\mathbf{T}^{\dagger}(k)\Big)\mathbf{C}(k)}_{\mathbf{S_B}(k)\qquad\mathbf{C_B}(k)}\underbrace{\mathbf{E}(k)}_{\mathbf{E_B}(k)} \tag{6.78}(6.79)$$

mit

$$\mathbf{H}_{\mathrm{B}}(k) := \mathbf{T}^{\dagger}(k)\mathbf{H}(k)\mathbf{T}(k) \tag{6.80}$$

$$\mathbf{S}_{\mathrm{B}}(k) := \mathbf{T}^{\dagger}(k)\mathbf{S}(k)\mathbf{T}(k) \tag{6.81}$$

und

$$\mathbf{C}_{\mathrm{B}}(k) := \mathbf{T}^{\dagger}(k)\mathbf{C}(k) \quad . \tag{6.82}$$

Die $M \times M$-dimensionale reduzible Darstellung $\mathbf{H}_{\mathrm{B}}(k)$ setzt sich im allgemeinen aus mehreren kleineren irreduziblen Matrixdarstellungen mit den Dimensionen $dimV_{k,\Gamma'_m}, dimV_{k,\Gamma''_m}, \ldots$ zusammen:

$$\mathbf{H}_{\mathrm{B}}(k) = \mathbf{H}(k,\Gamma'_m) \oplus \mathbf{H}(k,\Gamma''_m) \oplus \mathbf{H}(k,\Gamma'''_m) \oplus \ldots \tag{6.83}$$

$\{\Gamma'_m, \Gamma''_m, \Gamma'''_m, \ldots\}$ ist die Indexmenge aller irreduziblen Darstellungen Γ_m des eindimensionalen Kristalls der Liniengruppe $\mathbf{L}$ aus **Anhang A**. Entsprechend gilt für $\mathbf{S}_{\mathrm{B}}(k)$ und $\mathbf{C}_{\mathrm{B}}(k)$ sowie für die nach Γ_m geordnete Diagonalmatrix $\mathbf{E}_{\mathrm{B}}(k)$:

$$\mathbf{S}_{\mathrm{B}}(k) = \mathbf{S}(k,\Gamma'_m) \oplus \mathbf{S}(k,\Gamma''_m) \oplus \mathbf{S}(k,\Gamma'''_m) \oplus \ldots \tag{6.84}$$

$$\mathbf{C}_{\mathrm{B}}(k) = \mathbf{C}(k,\Gamma'_m) \oplus \mathbf{C}(k,\Gamma''_m) \oplus \mathbf{C}(k,\Gamma'''_m) \oplus \ldots \tag{6.85}$$

$$\mathbf{E}_{\mathrm{B}}(k) = \mathbf{E}(k,\Gamma'_m) \oplus \mathbf{E}(k,\Gamma''_m) \oplus \mathbf{E}(k,\Gamma'''_m) \oplus \ldots \tag{6.86}$$

Entwickelt man Kristallorbitale mit Wellenzahl k und irreduzibler Darstellung Γ_m

$$\{|\Psi_i(k,\Gamma_m)\rangle | i = 1,2,\ldots,dimV_{k,\Gamma_m}\} \tag{6.87}$$

als Linearkombination der Symmetrieorbitale

$$\{|\Phi_\mu(k,\Gamma_m)\rangle|\mu = 1,2,\ldots,dimV_{k,\Gamma_m}\}:$$

$$|\Psi_i(k,\Gamma_m)\rangle = \sum_{\mu=1}^{dimV_{k,\Gamma_m}} C_{\mu i}(k,\Gamma_m)|\Phi_\mu(k,\Gamma_m)\rangle \quad , \qquad i = 1,2,\ldots,dimV_{k,\Gamma_m} \quad , \tag{6.88}$$

so zerfällt das $M \times M$-dimensionale Eigenwertproblem (6.36) also in eine Anzahl ($dimV_{k,\Gamma_m} \times dimV_{k,\Gamma_m}$)-dimensionaler Gleichungen

$$\mathbf{H}(k,\Gamma_m)\mathbf{C}(k,\Gamma_m) = \mathbf{S}(k,\Gamma_m)\mathbf{C}(k,\Gamma_m)\mathbf{E}(k,\Gamma_m) \tag{6.89}$$

mit

$$\mathbf{H}(k,\Gamma_m) = \boldsymbol{\Theta}^\dagger(k,\Gamma_m)\mathbf{H}(k)\boldsymbol{\Theta}(k,\Gamma_m) \tag{6.90}$$

$$\mathbf{S}(k,\Gamma_m) = \boldsymbol{\Theta}^\dagger(k,\Gamma_m)\mathbf{S}(k)\boldsymbol{\Theta}(k,\Gamma_m) \quad . \tag{6.91}$$

7. Überlappungsmatrizen

Um die quadratischen, $dimV_{k,\Gamma_m}$-dimensionalen Überlappungsmatrizen $\mathbf{S}(k,\Gamma_m)$ einer Wellenzahl k (6.91) ausrechnen zu können, muß die $M \times M$-dimensionale Überlappungsmatrix $\mathbf{S}(k)$ der BLOCH-Summen mit Wellenzahl k bekannt sein. Aus (6.27) erhält man folgenden Ausdruck für die Matrixelemente von $\mathbf{S}(k)$:

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu}^{exakt}(k) &= \langle\Phi_\mu(k)|\Phi_\nu(k)\rangle \\ &= \frac{1}{N}\sum_{t=0}^{N-1}\sum_{t'=0}^{N-1}\exp(ikta)\exp(-ikt'a)\langle\Phi_\mu^t|\Phi_\nu^{t'}\rangle \\ &= \frac{1}{N}\sum_{t=0}^{N-1}\sum_{t'=0}^{N-1}\exp(ik(t-t')a)\langle\Phi_\mu^t|\Phi_\nu^{t'}\rangle \end{aligned} \tag{7.1}$$

Mit den zyklischen Randbedingungen der Translationsgruppe $\mathbf{T}$ der Ordnung N ist

$$\Phi\{\vec{r} - \vec{R}_0 - Na\vec{e}_z\} = \Phi\{\vec{r} - \vec{R}_0\} \quad . \tag{7.2}$$

Für die N gleichen Differenzen $(t-t')$ sind die $\langle\Phi_\mu^t|\Phi_\nu^{t'}\rangle$ identisch; die Doppelsumme aus Gleichung (7.1) ist gleich dem N-fachen der Einfachsumme mit dem Index t bezüglich einer Referenzposition $t'=0$:

$$S_{\mu\nu}^{exakt}(k) = \sum_{t=0}^{N-1} \exp(ikta)\langle\Phi_\mu^t|\Phi_\nu^0\rangle \tag{7.3}$$

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu}(k) &= \sum_{t=-N_{max}}^{N_{max}} \exp(ikta)\langle\Phi_\mu^0|\Phi_\nu^t\rangle \\ &= \sum_{t=-N_{max}}^{N_{max}} \exp(ikta)S_{\mu\nu}^{0,t} \\ \mathbf{S}(k) &= \sum_{t=-N_{max}}^{N_{max}} \exp(ikta)\mathbf{S}^{0,t} \end{aligned} \tag{7.4}$$

N_{max} ist derjenige Translationsindex t, bei dem die Absolutbeträge aller Matrixelemente von $S^{0,t}$ und $S^{t,0}$ einen festgesetzten Wert δ erstmals unterschreiten :

$$\begin{aligned} |\langle\Phi_\mu^0|\Phi_\nu^{N_{max}}\rangle| &= |S_{\mu\nu}^{0,N_{max}}| < \delta \quad \text{und} \\ |\langle\Phi_\mu^{N_{max}}|\Phi_\nu^0\rangle| &= |S_{\mu\nu}^{N_{max},0}| < \delta \quad \text{für alle } \mu,\nu \end{aligned} \tag{7.5}$$

Eine andere Formulierung von (7.4) lautet [IMAMURA 1970] :

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu}(k) &= S_{\mu\nu}^{0,0} + \sum_{t=1}^{N_{max}} \cos(kta)\left(S_{\mu\nu}^{0,t} + S_{\mu\nu}^{0,-t}\right) \\ &\quad + i\sum_{t=1}^{N_{max}} \sin(kta)\left(S_{\mu\nu}^{0,t} - S_{\mu\nu}^{0,-t}\right) \\ &= S_{\mu\nu}^{0,0} + \sum_{t=1}^{N_{max}} \cos(kta)\left(S_{\mu\nu}^{0,t} + S_{\nu\mu}^{0,t}\right) \\ &\quad + i\sum_{t=1}^{N_{max}} \sin(kta)\left(S_{\mu\nu}^{0,t} - S_{\nu\mu}^{0,t}\right) \end{aligned} \tag{7.6}$$

Für $t \neq 0$ sind die reellen Summandenmatrizen $\mathbf{S}^{0,t}$ und $\mathbf{S}^{0,-t}$ nicht symmetrisch. $\mathbf{S}(k)$ ist eine HERMITEsche Matrix der Dimension M :

$$\mathbf{S}(k) = \mathbf{S}^\dagger(k) \quad ; \tag{7.7}$$

der Realteil ihrer Diagonalelemente ist im allgemeinen ungleich 1.

Die Überlappungsmatrix $\mathbf{S}(k,\Gamma_m)$ der symmetrieangepaßten BLOCH-Summen ist ebenfalls HERMITEsch :

$$\mathbf{S}(k,\Gamma_m) = \mathbf{S}^{\dagger}(k,\Gamma_m) \tag{7.8}$$

Ihre Dimension ist $dim V_{k,\Gamma_m}$; sie läßt sich entsprechend (6.91) berechnen.

Die Valenzorbitale des *Extended*-HÜCKEL-Modells

$$\{|\Phi_\mu(\vec{r}-\vec{R}_0)\rangle | \mu = 1,2,\ldots,M\} \tag{7.9}$$

sind Funktionen der sphärischen Koordinaten r,ϑ und φ vom SLATER-Typ [SLATER 1930] :

$$\Phi_{n,l,m}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \tag{7.10}$$

Der winkelabhängige Teil $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ ist die Kugelfunktion der Quantenzahlen l und m. Der Radialteil $R_{nl}(r)$ der Quantenzahlen n und l eines SLATER-Orbitals hat die Form :

$$R_{nl}(r) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{(2n!)^{\frac{1}{2}}} \cdot r^{n-1}\exp(-\zeta r) \tag{7.11}$$

Bei der Wahl des Orbitalexponenten ζ stützt man sich auf die empfohlenen Parametersätze von SLATER [1930], CLEMENTI und RAIMONDI [1963] oder BURNS [1964]. **Anhang F** enthält eine Liste von Standard-Orbitalexponenten der ersten 36 Atome des Periodensystems. Radialteile von *d*-Atomorbitalen werden oft aus zwei Radialfunktionen mit verschiedenen Orbitalexponenten ζ_1 und ζ_2 linearkombiniert [RICHARDSON u.a. 1962] :

$$R_{nd} = c_1 R_{nd}(\zeta_1) + c_2 R_{nd}(\zeta_2) \tag{7.12}$$

Eine Liste von Standard-Koeffizienten c_1 und c_2 sowie Standard-Exponenten ζ_1 und ζ_2 für die 3*d*-Funktionen der Übergangsmetalle Titan bis Kupfer befindet sich im **Anhang F**.

Die Kalkulation der Überlappungsintegrale

$$S^{0,t}_{\mu\nu} = \langle \Phi^0_\mu | \Phi^t_\nu \rangle \tag{7.13}$$

ist ein rechenintensiver Bestandteil jedes *Extended*-HÜCKEL-Modellverfahrens. Überlappungsintegralberechnungen zwischen SLATER-Funktionen werden in den Arbeiten von SILVER und RUEDENBERG [1968] sowie von ZUPAN [1974 und 1975] (für Hauptquantenzahlen n zwischen 1 und 6) beschrieben.

8. *Extended*-HÜCKEL-Matrizen

Gleichung (6.90) gibt die Vorschrift zur Berechnung der $dim V_{k,\Gamma_m}$-dimensionalen quadratischen Matrix $\mathbf{H}(k,\Gamma_m)$ an. $\mathbf{H}(k)$, die *Extended*-HÜCKEL-Matrix der BLOCH-Summen-Basis, besitzt $M \times M$ Matrixelemente, die analog (7.6) berechnet werden können [IMAMURA 1970] :

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}(k) &= \sum_{t=-N_{max}}^{N_{max}} \exp(ikta) H_{\mu\nu}^{0,t} \\ &= H_{\mu\nu}^{0,0} + \sum_{t=1}^{N_{max}} \cos(kta)\left(H_{\mu\nu}^{0,t} + H_{\nu\mu}^{0,t}\right) \\ &\quad + i \sum_{t=1}^{N_{max}} \sin(kta)\left(H_{\mu\nu}^{0,t} - H_{\nu\mu}^{0,t}\right) \end{aligned} \tag{8.1}$$

mit

$$H_{\mu\nu}^{0,t} = \langle \Phi_\mu^0 | h_{eff} | \Phi_\nu^t \rangle \tag{8.2}$$

und

$$\Phi_\mu^t = \Phi_\mu\{\vec{r} - \vec{R}_0 - ta\vec{e}_x\}. \tag{8.3}$$

Die Diagonalelemente $H_{\mu\mu}^{0,0}$ des Summanden mit Translationsindex $t = 0$ werden dem Valenzorbital-Ionisationspotential V_μ (mit negativem Vorzeichen) eines Elektrons im μ-ten Valenzorbital gleichgesetzt :

$$H_{\mu\mu}^{0,0} = V_\mu \tag{8.4}$$

Eine Liste ausgewählter Standard-Valenzorbital-Ionisationspotentiale für Valenzorbitale elektroneutraler Atome bis zur Kernladungszahl 36 wurde im **Anhang F** zusammengestellt [CUSACHS und CORRINGTON 1970; HINZE und JAFFÉ 1962 und 1963; BALLHAUSEN und GRAY 1964; BASCH, VISTE und GRAY 1965].

Sämtliche übrigen Matrixelemente

$$H_{\mu\nu}^{0,0} \text{ mit } \mu \neq \nu \text{ und} \tag{8.5}$$

$$H_{\mu\nu}^{0,t} \text{ mit } t \neq 0 \tag{8.6}$$

werden durch einen der Ansätze von WOLFSBERG und HELMHOLZ [1952], AMMETER u.a. [1978], BALLHAUSEN und GRAY [1962], YERANOS [1966] oder CUSACHS [1965] approximiert :

1. WOLFSBERG und HELMHOLZ [1952] :

$$H_{\mu\nu}^{0,t} = \frac{1}{2} F S_{\mu\nu}^{0,t} (V_\mu + V_\nu) \tag{8.7}$$

2. AMMETER, BÜRGI, THIBEAULT und HOFFMANN [1978]:

$$H_{\mu\nu}^{0,t} = \frac{1}{2} F' S_{\mu\nu}^{0,t} (V_\mu + V_\nu) \tag{8.8}$$

mit

$$F' = F + \Delta^2 + \Delta^4 (1 - F) \tag{8.9}$$

und

$$\Delta = \frac{V_\mu - V_\nu}{V_\mu + V_\nu} \tag{8.10}$$

(8.8) unterscheidet sich von (8.7) nur durch eine gewichtete Skalierung energetisch hoher und niedriger Valenzorbital-Ionisationspotentiale.

3. BALLHAUSEN und GRAY [1962] :

$$H_{\mu\nu}^{0,t} = -F S_{\mu\nu}^{0,t} \sqrt{V_\mu V_\nu} \tag{8.11}$$

4. YERANOS [1966] :

$$H_{\mu\nu}^{0,t} = F S_{\mu\nu}^{0,t} \frac{V_\mu V_\nu}{\frac{1}{2}(V_\mu + V_\nu)} \tag{8.12}$$

5. CUSACHS [1965] :

$$H_{\mu\nu}^{0,t} = \frac{1}{2} (V_\mu + V_\nu) S_{\mu\nu}^{0,t} (2 - |S_{\mu\nu}^{0,t}|) \tag{8.13}$$

Die Berechnung von $\mathbf{H}(\mathrm{k})$ wird einfacher, wenn ihre Matrixelemente unmittelbar aus der Überlappungsmatrix $\mathbf{S}(\mathrm{k})$ der BLOCH-Summen-Basis gewonnen werden können. Infolge der nichtlinearen Abhängigkeit der $H_{\mu\nu}^{0,t}$ von $S_{\mu\nu}^{0,t}$ in Gleichung (8.13) ist eine Vereinfachung nur für die Ansätze 1 bis 4 möglich :

1. WOLFSBERG und HELMHOLZ [1952] :

$$H_{\mu\nu}(k) = \frac{1}{2} F S_{\mu\nu}(k)\Big(V_\mu + V_\nu\Big) \qquad \text{für } \nu \neq \mu \quad (8.14)$$

$$H_{\mu\mu}(k) = V_\mu\Big[1 + F\Big(S_{\mu\mu}(k) - 1\Big)\Big] \qquad (8.15)$$

2. AMMETER, BÜRGI, THIBEAULT und HOFFMANN [1978]: Die Ausdrücke für Diagonal- und Außerdiagonalelemente entsprechen (8.14) und (8.15), wenn man F durch F' (8.9) ersetzt.
3. BALLHAUSEN und GRAY [1962] :

$$H_{\mu\nu}(k) = -F S_{\mu\nu}(k)\sqrt{V_\mu V_\nu} \qquad \text{für } \nu \neq \mu \quad (8.16)$$

$$H_{\mu\mu}(k) = -V_\mu\Big[1 + F\Big(S_{\mu\mu}(k) - 1\Big)\Big] \qquad (8.17)$$

4. YERANOS [1966] :

$$H_{\mu\nu}(k) = F S_{\mu\nu}(k)\frac{V_\mu V_\nu}{\frac{1}{2}(V_\mu + V_\nu)} \qquad \text{für } \nu \neq \mu \qquad (8.18)$$

Der Ausdruck für $H_{\mu\mu}(k)$ ist identisch mit (8.15).

Noch größere rechnerische Vorteile bietet die unmittelbare Berechnung der $H_{\mu\nu}(k, \Gamma_m)$ aus den Elementen der Überlappungsmatrix $S_{\mu\nu}(k, \Gamma_m)$ einer symmetrieangepaßten BLOCH-Summen-Basis [SEELIG 1982] :
WOLFSBERG und HELMHOLZ [1952] :

$$H_{\mu\nu}(k, \Gamma_m) = \frac{1}{2} F S_{\mu\nu}(k, \Gamma_m)\Big(V_\mu + V_\nu\Big) \quad \text{für } \nu \neq \mu \quad (8.19)$$

$$H_{\mu\mu}(k, \Gamma_m) = V_\mu\Big[1 + F\Big(S_{\mu\mu}(k, \Gamma_m) - 1\Big)\Big] \qquad (8.20)$$

In den Gleichungen (8.16),(8.17) und (8.18) müssen analog zu (8.19) und (8.20) alle Matrixelemente von $\mathbf{H}(k)$ und $\mathbf{S}(k)$ durch diejenigen von $\mathbf{H}(k, \Gamma_m)$ und $\mathbf{S}(k, \Gamma_m)$ ersetzt werden. (8.19) und

(8.20) gelten auch für den Ansatz 2, wenn man F durch F' ersetzt. Begründungen der Formeln (8.14), (8.15), (8.19) und (8.20) werden im **Anhang E** gegeben.

$\mathbf{H}(k)$ und $\mathbf{H}(k,\Gamma_m)$ sind HERMITEsche Matrizen der Dimensionen M bzw. $dim V_{k,\Gamma_m}$:

$$\mathbf{H}(k) = \mathbf{H}^\dagger(k) \tag{8.21}$$

$$\mathbf{H}(k,\Gamma_m) = \mathbf{H}^\dagger(k,\Gamma_m) \tag{8.22}$$

9. LÖWDIN-Orthogonalisierungsverfahren[1]

Alle erwähnten Basissätze (5.2), (6.33) und (6.73) sind nichtorthogonal. Zur Lösung einer der ihnen entsprechenden Eigenwertgleichungen (5.9), (6.36) und (6.89) gehört ein Orthogonalisierungsverfahren, das zu einem neuen Eigenwertproblem (5.10) führt :

$$\mathbf{H}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\mathbf{E} \tag{9.1}$$

$$\mathbf{H}'(k)\mathbf{C}'(k) = \mathbf{C}'(k)\mathbf{E}(k) \tag{9.2}$$

$$\mathbf{H}'(k,\Gamma_m)\mathbf{C}'(k,\Gamma_m) = \mathbf{C}'(k,\Gamma_m)\mathbf{E}(k,\Gamma_m) \tag{9.3}$$

Für jeden der drei nichtorthogonalen Funktionensätze mit der allgemeinen Bezeichnung

$$\{|\Phi_\mu\rangle | \mu = 1,2,\ldots,M\} \tag{9.4}$$

mit

$$\langle\Phi_\mu|\Phi_\nu\rangle = S_{\mu\nu} \tag{9.5}$$

kann stets eine invertierbare Transformationsmatrix $\mathbf{X}$ mit der Eigenschaft

$$\mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X} = \mathbf{1} \tag{9.6}$$

gefunden werden, die den nichtorthogonalen Satz (9.4) in einen orthogonalen Basissatz

$$\{|\Phi'_\mu\rangle | \mu = 1,2,\ldots,M\} \tag{9.7}$$

[1] [SZABO und OSTLUND 1982, 142–145.]

überführt :

$$\Phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu}\Phi_\nu \qquad \mu = 1,2,\ldots,M \tag{9.8}$$

mit

$$\langle\Phi'_\mu|\Phi'_\nu\rangle = \delta_{\mu\nu} \quad . \tag{9.9}$$

Es gibt zwei gebräuchliche Verfahren zur Konstruktion der Transformationsmatrix **X**. Beide machen von der Tatsache Gebrauch, daß die HERMITEsche Überlappungsmatrix **S** mit Hilfe einer unitären Matrix **U** auf Diagonalform gebracht werden kann :

$$\mathbf{U}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{U} = \mathbf{s} \tag{9.10}$$

s ist die Diagonalmatrix der Eigenwerte von **S**. Es existieren zahlreiche effiziente Algorithmen zur Diagonalisierung HERMITEscher Matrizen[1]. FORTRAN-Eigenwert-Routinen, die auf solchen Algorithmen basieren, können dem Programmpaket EISPACK[2] entnommen werden.

Zwischen den Koeffizientenmatrizen **C** und **C'** der nichtorthogonalen bzw. orthogonalisierten Basis besteht folgender Zusammenhang :

$$\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{C} \tag{9.11}$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}' \tag{9.12}$$

Die Inverse von **X** existiert immer dann, wenn lineare Abhängigkeiten innerhalb des Basisfunktionensatzes ausgeschlossen werden können. Substitution von **C** entsprechend (9.12) und Linksmultiplikation der ursprünglichen Eigenwertgleichung mit $\mathbf{X}^\dagger$ ergibt :

$$\mathbf{X}^\dagger\mathbf{H}\mathbf{X}\mathbf{C}' = \mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X}\mathbf{C}'\mathbf{E} \tag{9.13}$$

Mit der Definition einer neuen *Extended*-HÜCKEL-Matrix **H'**

$$\mathbf{H}' = \mathbf{X}^\dagger\mathbf{H}\mathbf{X} \tag{9.14}$$

---

[1] [WILKINSON 1965]
[2] [SMITH u.a. 1976]

und Gleichung (9.6) lautet das Eigenwertproblem der orthogonalen Basis analog (9.1), (9.2) oder (9.3) :

$$\mathbf{H'C'} = \mathbf{C'E} \tag{9.15}$$

9.1. Symmetrische Orthogonalisierung[1]

Die symmetrische Orthogonalisierung setzt $\mathbf{X}$ mit der reziproken Quadratwurzel der Überlappungsmatrix $\mathbf{S}$ gleich[2] :

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{U}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{U}^{\dagger} \tag{9.16}$$

Wegen der HERMITEschen Eigenschaft von $\mathbf{S}$ ist auch $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ HERMITEsch :

$$\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^{\dagger} \tag{9.17}$$

Gleichung (9.6) ist erfüllt, denn :

$$\mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{X} = (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{S}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{S}^{\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^{0} = \mathbf{1} \tag{9.18}$$

Die Matrix $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ ist also eine orthogonalisierende Transformationsmatrix.

Weil alle Eigenwerte von $\mathbf{S}$ positiv sind ($\mathbf{S}$ ist positiv definit), gibt es grundsätzlich keine Schwierigkeit beim Wurzelziehen in (9.16). Sind allerdings zwei oder mehrere Funktionen des Basissatzes (9.4) angenähert voneinander linear abhängig, dann werden einige der Eigenwerte in $\mathbf{s}$ von Null nicht sehr verschieden sein : symmetrische Orthogonalisierung führt zum Problem der numerischen Rechengenauigkeit bei fast linear abhängigen Basissätzen.

9.2. Kanonische Orthogonalisierung[3]

Die kanonische Orthogonalisierung verwendet folgende Transformation :

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \tag{9.19}$$

---

[1] [SZABO und OSTLUND 1982, 143–144.]
[2] [SZABO und OSTLUND 1982, 21–24.]
[3] [SZABO und OSTLUND 1982, 144.]

Die Spalten der unitären Matrix **U** werden dividiert durch die Quadratwurzel des zugehörigen Eigenwerts :

$$X_{ij} = \frac{U_{ij}}{\sqrt{s_j}} \tag{9.20}$$

Die Matrix $\mathbf{U}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$ erfüllt ebenfalls die Orthogonalisierungsbedingung (9.6) :

$$\mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{X} = (\mathbf{U}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}})^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{U}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{U}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{s}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{1} \tag{9.21}$$

Das Problem der angenäherten linearen Abhängigkeit zweier oder mehrerer Funktionen des Basissatzes (9.4) kann mit der kanonischen Orthogonalisierung folgendermaßen umgangen werden : Man ordne die positiven Eigenwerte $s_i (i = 1, 2, \ldots, M)$ so, daß

$$s_1 > s_2 > s_3 \ldots \tag{9.22}$$

In gleicher Reihenfolge sind die zugehörigen Spaltenvektoren in der Eigenvektormatrix **U** zu ordnen. Sind die m letzten Eigenwerte in der Folge (9.22) nur wenig von Null verschieden, so verwende man anstelle von **X** die um m Spalten verkürzte Rechteckmatrix $\widetilde{\mathbf{X}}$ mit den Elementen

$$\widetilde{X}_{ij} = \frac{U_{ij}}{\sqrt{s_j}} \qquad i = 1, 2, \ldots, M \quad j = 1, 2, \ldots, M - m. \tag{9.23}$$

Durch die Transformation

$$\Phi'_{\mu} = \sum_{\nu=1}^{M} \widetilde{X}_{\nu\mu}\Phi_{\nu} \qquad \mu = 1, 2, \ldots, M - m \tag{9.24}$$

erhält man allerdings nur $M - m$ kanonisch-orthogonalisierte Basisorbitale; man verzichtet also auf einen geringen Teil des ursprünglichen Basissatzes.

10. Eigenvektoren und Eigenwerte

Die Matrix-Eigenwertgleichungen der orthogonalisierten Symmetrieorbitalbasis

$$\{|\Phi'_{\mu}(k, \Gamma_m)\rangle | \mu = 1, 2, \ldots, dim V_{k,\Gamma_m}\} \tag{10.1}$$

einer Wellenzahl k und einer irreduziblen Darstellung Γ_m

$$\mathbf{H}'(k,\Gamma_m)\mathbf{C}'(k,\Gamma_m) = \mathbf{C}'(k,\Gamma_m)\mathbf{E}(k,\Gamma_m) \qquad (10.2)$$

zu lösen, heißt eine unitäre Matrix $\mathbf{C}'(k,\Gamma_m)$ zu finden, die die HERMITEsche Matrix $\mathbf{H}'(k,\Gamma_m)$ in die Diagonalmatrix $\mathbf{E}(k,\Gamma_m)$ ihrer Eigenwerte überführt :

$$\mathbf{C}'^{\dagger}(k,\Gamma_m)\mathbf{H}'(k,\Gamma_m)\mathbf{C}'(k,\Gamma_m) = \mathbf{E}(k,\Gamma_m) \qquad (10.3)$$

Dieses Standardproblem der numerischen Quantenchemie [WILKINSON 1965] kann mit Hilfe der erwähnten EISPACK-Routinen [SMITH u.a. 1976] effizient gelöst werden.

Die Eigenvektormatrix $\mathbf{C}(k,\Gamma_m)$ der nichtorthogonalen Symmetrieorbitalbasis (6.73) erhält man durch die Transformation (9.12) zurück :

$$\mathbf{C}(k,\Gamma_m) = \mathbf{X}(k,\Gamma_m)\mathbf{C}'(k,\Gamma_m) \qquad (10.4)$$

Die Struktur der besetzten Valenzbänder und der unbesetzten Leitfähigkeitsbänder wird erkennbar, wenn den Eigenwerten aller Wellenzahlen k und irreduziblen Darstellungen Γ_m ein Bänderindex zugeordnet wird. Für die elektronische Leitfähigkeitscharakteristik der Bandstruktur eines eindimensionalen Kristalls (Isolator, Halbleiter, Metall) ist die elektronische Bänderbesetzung entscheidend. Bänderindizierung und Bänderbesetzung bestimmen die qualitative Vorhersage der elektrischen und magnetischen Eigenschaften eines eindimensionalen Kristalls.

10.1. Bänderindizierung

Alle N Kristallorbitale $\Phi_\mu(k,\Gamma_m)$ der ersten BRILLOUIN-Zone $(-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a})$ bilden das μ-te Band der irreduziblen Darstellung Γ_m. Davon sind allerdings nur diejenigen bekannt, für deren Wellenzahlen k die Eigenwertgleichung (6.89) gelöst wurde. Mit der Charakterisierung der $\Phi_\mu(k,\Gamma_m)$ durch den Index Γ_m ist ausgeschlossen, daß Kristallorbitale verschiedener irreduzibler Darstellungen zu einem Band zusammengefaßt werden.

Für die Orbitalenergien eines Kristallorbitals $\Phi_\mu(k,\Gamma_m)$, charakterisiert durch das Indexpaar k und Γ_m, gilt unter zyklischen Randbedingungen [BOŽOVIĆ und DELHALLE 1984] :

$$\mathrm{E}_\mu(k,\Gamma_m) = \mathrm{E}_\mu(-k,\Gamma_m) \qquad (10.5)$$

Es genügt deshalb, die Gleichung (6.89) für eine Anzahl von Wellenzahlen im Bereich

$$0 \leq k \leq \frac{\pi}{a} \tag{10.6}$$

zu lösen.

Den Kristallorbitalen eines Indexpaares k und Γ_m wird in energetisch aufsteigender Reihenfolge ein Bandindex μ zugeordnet. Das μ-te Energieband einer irreduziblen Darstellung Γ_m ist der Energiebereich zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Energieeigenwert des μ-ten Kristallorbitals mit Index Γ_m.

Die Bänderindizierung mit Hilfe des Symmetrieindexes Γ_m hat folgende Vorteile :

1. Der punktweise bekannte Funktionszusammenhang zwischen der Energie E eines Bandes μ mit dem Index Γ_m und der Wellenzahl k, die Bandstruktur $E_{\Gamma_m,\mu}(k)$, ist eindeutig. Ein Bänderindizierungsproblem [ANDRÉ 1980] gibt es bei der Verwendung von Symmetrieorbitalen (6.73) nicht. Linear interpolierte, stetige Kurven $E_{\Gamma_m,\mu}(k)$ verschiedener μ mit gleichem Γ_m überschneiden sich nicht.
2. Berührungen zwischen Bändern gleicher irreduzibler Darstellung Γ_m können nur bei $k = 0$ und $k = \frac{\pi}{a}$ vorkommen. Wurde das Eigenwertproblem (6.89) auch für diese beiden Wellenzahlen gelöst, geschieht die Bestimmung solcher essentieller Entartungen automatisch.
3. Indizierungen eines Energiebands $E_\mu(k)$ ohne Index Γ_m mit Hilfe der ersten Ableitung nach k [ANDRÉ u.a. 1972 ; DELHALLE u.a. 1979] entfallen. Fehlinterpretationen der elektronischen Leitfähigkeitscharakteristik auf Grund falscher Indizierungen sind ausgeschlossen.

Nachträglich können die von BOŽOVIĆ [1984] beschriebenen möglichen Bandformen eindimensionaler Kristalle aller irreduzibler Darstellungen sämtlicher Liniengruppen zur qualitativen Überprüfung einer gefundenen Bandstruktur dienen.

10.2. Bänderbesetzung

Besetzungsart und Besetzungsgrad des obersten besetzten Energiebandes bestimmen die elektrischen und magnetischen Eigenschaften eines eindimensionalen Kristalls. Ein nichtmagnetischer, isolierender Zustand ist gekennzeichnet durch vollständige Besetzung

des energetisch höchsten besetzten Valenzbandes und eine breite Energielücke zwischen höchstem besetzten und niedrigstem unbesetzten Kristallorbital. Eine schmale Energielücke charakterisiert den halbleitenden Zustand. Nur wenn die Energielücke völlig verschwindet, kann man mit metallischer Leitfähigkeit rechnen.

Eindimensionale Kristalle mit ungerader Elektronenzahl pro Einheitszelle besitzen mindestens ein unvollständig besetztes Valenzband. Bei gerader Elektronenzahl pro Einheitszelle entstehen partiell besetzte Valenzbänder nur durch Bänderüberlappung im Bereich des FERMI-Niveaus. Für alle Ein-Elektron-Modelle (die Elektronenabstoßung bleibt unberücksichtigt; die Gesamtenergie ist gleich der Summe aller Orbitalenergien multipliziert mit ihren Besetzungszahlen) ist der metallische Zustand, in dem die energieärmsten Kristallorbitale eines unvollständig besetzten Valenzbandes doppelt besetzt sind, am stabilsten. Geometrische PEIERLS-Verzerrungen des eindimensionalen Gitters können seine Gesamtenergie weiter verringern, wobei die metallische Charakteristik in eine nichtmagnetische isolierende übergehen kann. Doch selbst wenn PEIERLS-Verzerrungen ausgeschlossen werden können, sind mehrere isolierende Zustände denkbar, deren Gesamtenergien niedriger sind als die des Metalls, weil sie die im Ein-Elektron-Modell unberücksichtigt gebliebene Elektronenrepulsion verringern. Neben dem nichtmagnetischen isolierenden Zustand eines vollständig besetzten Valenzbands unterscheidet WHANGBO [1983] vier isolierende Zustände eines unvollständig besetzten Valenzbands :

1. den (ferro-)magnetisch isolierenden Zustand (MOTT-Isolator [BRANDOW 1976])
2. den antiferromagnetischen Zustand mit alternierender Spindichte (*spin density wave state*)
3. den nichtmagnetischen Zustand mit alternierender Ladungsdichte (*charge density wave state*)
4. den nichtmagnetischen Zustand mit alternierender Bindungsordnung (*bond density wave state*).

Alle Versuche von WHANGBO, Kriterien für die relative Stabilität metallischer und isolierender Zustände in unvollständig besetzten Valenzbändern eindimensionaler Kristalle auf Grund der HARTREE-FOCK-Theorie in einer Funktionenbasis von (orthogonalen lokalisierten) WANNIER-Summen anzugeben, führen zum

Vergleich der Bandbreite des obersten besetzten Bandes mit den Energiebeträgen einiger COULOMB- und Austauschintegrale, über deren Größe im Rahmen von Ein-Elektron-Modellen nichts bekannt ist [WHANGBO 1982, 1979, 1980 und 1981]. Eine Faustregel lautet : unvollständig besetzte Valenzbänder mit großer Bandbreite stabilisieren den metallischen Zustand, solche mit geringer Bandbreite begünstigen den magnetisch isolierenden Zustand.

Die elektronischen Leitfähigkeitscharakteristiken eines eindimensionalen Kristalls gehören also nicht zu den Resultaten einer Bandstrukturberechnung auf der Grundlage des *Extended*-HÜCKEL-Modells. Vielmehr muß zur Berechnung der Gesamtenergie für die Art der Orbitalbesetzung eine zusätzliche Wahl getroffen werden[1]. Nur bei vollständiger Besetzung der obersten besetzten Valenzbänder und breiter Energielücke zwischen ihnen und dem niedrigsten unbesetzten Band ist die nichtmagnetische isolierende Charakteristik eindeutig vorherzusagen.

Besetzung der Kristallorbitale in energetisch aufsteigender Reihenfolge führt bei unvollständig besetzten Valenzbändern zur metallischen Leitfähigkeitscharakteristik. Bei der Besetzung entarteter Kristallorbitale ist die HUNDsche Regel zu beachten. Die magnetisch isolierende Charakteristik ergibt sich aus der metallischen, wenn alle unbesetzten Kristallorbitale der partiell gefüllten Valenzbänder mit je einem Elektron besetzt werden und dafür einer äquivalenten Anzahl der energiereichsten doppelt besetzten Kristallorbitale je ein Elektron entnommen wird.

11. MULLIKEN-Populationsanalyse

Die Dichtematrix $\mathbf{P}$ der Valenzorbitalbasis (5.2) ist beim *Extended*-HÜCKEL-Modell definiert durch

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{M \cdot N} C_{\mu i} n_i C_{\nu i}^* \quad . \tag{11.1}$$

n_i ist die Besetzungszahl des i-ten Orbitals (5.6) :

$$n_i \in \{0, 1, 2\} \tag{11.2}$$

[1] Im Fall der Selbstkonsistenzmodelle SCC und SCCC hat die gewählte Besetzungsart sogar Einfluß auf den Verlauf des iterativen Rechenverfahrens.

Mit $\mathbf{n}$, der Diagonalmatrix aller Besetzungszahlen (11.2), wird aus (11.1) :

$$\mathbf{P} = \mathbf{CnC}^{\dagger} \tag{11.3}$$

Es gibt zwar keine eindeutige Zuordnung von Elektronen zu einem Atom oder Atomorbital; trotzdem sind Populationsanalysen, die solche Zuordnungen vornehmen, oft sehr nützlich. Aus der Gesamtzahl $K \cdot N$ aller Valenzelektronen eines eindimensionalen Kristalls

$$K \cdot N = \sum_{i=1}^{M \cdot N} n_i \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle \tag{11.4}$$

erhält man bei Substitution von $|\Psi_i\rangle$ durch (5.8) :

$$\begin{aligned} K \cdot N &= \sum_{i=1}^{M \cdot N} n_i \sum_{\mu=1}^{M \cdot N} \sum_{\nu=1}^{M \cdot N} C_{\nu i}^{*} C_{\mu i} \langle \Phi_\nu | \Phi_\mu \rangle \\ &\overset{(5.4)}{=} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{i} C_{\mu i} n_i C_{\nu i}^{*} S_{\nu \mu} \\ &\overset{(11.1)}{=} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu \nu} S_{\nu \mu} \\ &= \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu \mu} = Sp(\mathbf{PS}) \end{aligned} \tag{11.5}$$

Die MULLIKEN-Populationsanalyse interpretiert das Diagonalelement $(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$ als Elektronenpopulation des Valenzorbitals $|\Phi_\mu\rangle$ [SZABO und OSTLUND 1982, 149–152.]. Die Partialladung q_A des Zentrums A erhält man aus der Summe aller $(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$, die zu A gehören, und seiner Rumpfladung Z_A :

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu \mu} \tag{11.6}$$

Analog zu (11.1) und (11.3) läßt sich die Dichtematrix $\mathbf{P}(k)$ der BLOCH-Summen-Basis (6.33) einer Wellenzahl k definieren :

$$P_{\mu \nu}(k) = \sum_{i=1}^{M \cdot N} C_{\mu i}(k) n_i(k) C_{\nu i}^{*}(k) \tag{11.7}$$

$$n_i(k) \in \{0, 1, 2\} \tag{11.8}$$

$$\mathbf{P}(k) = \mathbf{C}(k)\mathbf{n}(k)\mathbf{C}^{\dagger}(k) \tag{11.9}$$

$n_i(k)$ ist die Besetzungszahl des i-ten Kristallorbitals (6.34), $\mathbf{n}(k)$ die Diagonalmatrix aller $n_i(k)$.

Durch Summation über alle N Wellenzahlen k der ersten BRILLOUIN-Zone erhält man die zu (11.5) analoge Gleichung :

$$\begin{aligned} K \cdot N &= \sum_{-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}} \sum_{i=1}^{M} n_i(k) \langle \Psi_i(k) | \Psi_i(k) \rangle \\ &\overset{(6.35),(7.1)}{\underset{(11.7)}{=}} \sum_{k} \sum_{\mu=1}^{M} \Big(\mathbf{P}(k)\mathbf{S}(k) \Big)_{\mu\mu} = \sum_{k} Sp\Big(\mathbf{P}(k)\mathbf{S}(k) \Big) \end{aligned} \tag{11.10}$$

Gleichung (11.10) entspricht einer arithmetischen Mittelung der Elektronenbesetzung aller Kristallorbitale $|\Phi_\mu(k)\rangle$ des μ-ten Bandes :

$$K = \frac{1}{N} \sum_{-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}} Sp\Big(\mathbf{P}(k)\mathbf{S}(k) \Big) \tag{11.11}$$

Für die Partialladung q_A des Zentrums A jeder Einheitszelle gilt :

$$q_A = Z_A - \frac{1}{N} \sum_{-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}} \sum_{\mu \in A} \Big(\mathbf{P}(k)\mathbf{S}(k) \Big)_{\mu\mu} \tag{11.12}$$

$\mathbf{Q}$(k) sei die Produktmatrix von $\mathbf{P}$(k) und $\mathbf{S}$(k) :

$$\mathbf{Q}(k) := \mathbf{P}(k)\mathbf{S}(k) \tag{11.13}$$

Aus der Definition einer zweiten Matrix $\mathbf{Q}_B(k)$ analog (6.80) und (6.81) :

$$\mathbf{Q}_B(k) = \mathbf{T}^{\dagger}(k)\mathbf{Q}(k)\mathbf{T}(k) \tag{11.14}$$

sowie der aus (6.82) abgeleiteten Beziehung

$$\mathbf{C}_B^{\dagger}(k) = \mathbf{C}^{\dagger}(k)\mathbf{T}(k) \tag{11.15}$$

folgt [SEELIG 1982] :

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_B(k) &\overset{(11.9),(6.77)}{=} \mathbf{T}^{\dagger}(k)\mathbf{C}(k)\mathbf{n}(k)\mathbf{C}^{\dagger}(k)\Big(\mathbf{T}(k)\mathbf{T}^{\dagger}(k) \Big)\mathbf{S}(k)\mathbf{T}(k) \\ &\overset{(6.81),(6.82)}{=} \mathbf{C}_B(k)\mathbf{n}_B(k)\mathbf{C}_B^{\dagger}(k)\mathbf{S}_B(k) \\ &= \mathbf{P}_B(k)\mathbf{S}_B(k) \end{aligned} \tag{11.16}$$

$\mathbf{n}_B(k)$ ist die nach Blöcken geordnete Diagonalmatrix der Besetzungszahlen (11.8). $\mathbf{n}_B(k)$, $\mathbf{P}_B(k)$ und $\mathbf{Q}_B(k)$ sind gleich der direkten Summe mehrerer kleinerer irreduzibler Matrixdarstellungen mit den Dimensionen $dimV_{k,\Gamma_{m'}}, dimV_{k,\Gamma_{m''}}, \ldots$ (analog (6.83), (6.84), (6.85) und (6.86)) :

$$\mathbf{n}_B(k) = \mathbf{n}(k,\Gamma_{m'}) \oplus \mathbf{n}(k,\Gamma_{m''}) \oplus \mathbf{n}(k,\Gamma_{m'''}) \oplus \ldots \tag{11.17}$$

$$\mathbf{P}_B(k) = \mathbf{P}(k,\Gamma_{m'}) \oplus \mathbf{P}(k,\Gamma_{m''}) \oplus \mathbf{P}(k,\Gamma_{m'''}) \oplus \ldots \tag{11.18}$$

$$\mathbf{Q}_B(k) = \mathbf{Q}(k,\Gamma_{m'}) \oplus \mathbf{Q}(k,\Gamma_{m''}) \oplus \mathbf{Q}(k,\Gamma_{m'''}) \oplus \ldots \tag{11.19}$$

mit $\{\Gamma_{m'}, \Gamma_{m''}, \Gamma_{m'''}, \ldots\}$, der Indexmenge aller irreduziblen Darstellungen Γ_m.

$$\mathbf{P}(k,\Gamma_m) = \mathbf{C}(k,\Gamma_m)\mathbf{n}(k,\Gamma_m)\mathbf{C}^{\dagger}(k,\Gamma_m) \tag{11.20}$$

und

$$\mathbf{Q}(k,\Gamma_m) = \mathbf{P}(k,\Gamma_m)\mathbf{S}(k,\Gamma_m) \tag{11.21}$$

lassen sich unmittelbar aus $\mathbf{C}(k,\Gamma_m)$ und $\mathbf{S}(k,\Gamma_m)$ berechnen. Mit der aus (11.14) abgeleiteten Rücktransformation

$$\mathbf{Q}(k) = \mathbf{T}(k)\mathbf{Q}_B(k)\mathbf{T}^{\dagger}(k) \tag{11.22}$$

erhält man die MULLIKEN-Populationen $Q_{\mu\mu}(k)$ der μ-ten BLOCH-Summe $\Phi_\mu(k)$ zurück. Die Größen

$$Q_{\mu\mu} = \frac{1}{N} \sum_{-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}} Q_{\mu\mu}(k) \tag{11.23}$$

entsprechen den über allen N Wellenzahlen k gemittelten MULLIKEN-Populationen $Q_{\mu\mu}(k)$;

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} Q_{\mu\mu} \tag{11.24}$$

ist die Partialladung des Zentrums A jeder Einheitszelle.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß einige Diagonalelemente der Matrix $\mathbf{Q}(k)$ negative Zahlenwerte von kleinem Betrag annehmen. In diesen Fällen überwiegt die Summe negativer

MULLIKEN-Überlappungspopulationen die positive MULLIKEN-Nettopopulation der entsprechenden BLOCH-Summe [LOWE 1978,295–298.]. Möglich ist auch, daß der Imaginärteil von $\mathbf{Q}(k)$ nicht vollständig verschwindet.

12. Valenzorbital-Ionisationspotentiale

Atomare Valenzorbital-Ionisationspotentiale (VOIP) von Elektronen verschiedener Orbitalsorten können zur Parametrisierung einer *Extended*-HÜCKEL-Matrix der Tabelle aus **Anhang F** entnommen werden [CUSACHS und CORRINGTON 1970; HINZE und JAFFÉ 1962 und 1963; BALLHAUSEN und GRAY 1964; BASCH u.a. 1965]. Im Gegensatz zu Atomen in gleichartiger chemischer Umgebung besitzen heteropolar gebundene Atome eine Partialladung. Ferner weichen die Summen Δ, Σ und Π ihrer *d*-, *s*- und *p*-Valenzorbitalpopulationen stark von den ganzzahligen Konfigurationen $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$ der neutralen Atome in gleichartiger Umgebung ab. Die Partialladung q des Atomrumpfs und die Valenzorbitalkonfiguration $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$ haben großen Einfluß auf das VOIP eines Valenzelektrons. Aus Gleichung (11.24) erhält man den MULLIKENschen Zahlenwert für die Partialladung q eines Zentrums A; seine Valenzorbitalpopulationen Δ, Σ und Π sind nach MULLIKEN wie folgt zu berechnen :

$$\Delta = \frac{1}{N} \sum_{-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}} \sum_{\mu \in d, A} \Big(\mathbf{P}(k)\mathbf{S}(k)\Big)_{\mu\mu} \tag{12.1}$$

$$\Sigma = \frac{1}{N} \sum_{-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}} \sum_{\mu \in s, A} \Big(\mathbf{P}(k)\mathbf{S}(k)\Big)_{\mu\mu} \tag{12.2}$$

$$\Pi = \frac{1}{N} \sum_{-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}} \sum_{\mu \in p, A} \Big(\mathbf{P}(k)\mathbf{S}(k)\Big)_{\mu\mu} \tag{12.3}$$

Die Summe von Δ, Σ und Π ist gleich der Atompopulation des Zentrums A :

$$\Delta + \Sigma + \Pi = \frac{1}{N} \sum_{-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}} \sum_{\mu \in A} \Big(\mathbf{P}(k)\mathbf{S}(k)\Big)_{\mu\mu} \tag{12.4}$$

Mit dem quadratischen Ansatz

$$V(q) = Aq^2 + Bq + C \tag{12.5}$$

und den empirisch justierten Koeffizienten A, B und C versuchen BASCH, VISTE und GRAY [1965], die Abhängigkeit des VOIP V einiger ausgewählter Valenzelektronenkonfigurationen von der Partialladung q des zugehörigen Zentrums zu beschreiben. C ist das VOIP für das elektroneutrale Atom. Für die Valenzorbitale der Übergangsmetalle Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel wählen sie folgende drei Standardkonfigurationen (1), (2) und (3) aus; die zugehörigen Polynomkoeffizienten A, B und C sind im **Anhang F** wiedergegeben[1].

Tabelle 12.1 Standardkonfigurationen der Valenzorbitale von Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni

Valenz-orbital	Standardkonfiguration (1)	(2)	(3)
$3d$	d^n	$d^{n-1}s$	$d^{n-1}p$
$4s$	$d^{n-1}s$	$d^{n-2}s^2$	$d^{n-2}sp$
$4p$	$d^{n-1}p$	$d^{n-2}p^2$	$d^{n-2}sp$

n : Zahl der Valenzelektronen des Übergangsmetalls
$(n = q + \Delta + \Sigma + \Pi)$

Zur Berechnung der VOIP gebrochenzahliger Konfigurationen kann mit Hilfe folgender Formeln eine Gewichtung der VOIP der drei Standardkonfigurationen vorgenommen werden [BALLHAUSEN und GRAY 1964] :

$$V_d(d^\Delta s^\Sigma p^\Pi) = (1-\Sigma-\Pi)\{V_d(d^n)\}+\Sigma\{V_d(d^{n-1}s)\}+\Pi\{V_d(d^{n-1}p)\} \tag{12.6}$$

$$V_s(d^\Delta s^\Sigma p^\Pi) = (2-\Sigma-\Pi)\{V_s(d^{n-1}s)\} + (\Sigma-1)\{V_s(d^{n-2}s^2)\} + \Pi\{V_s(d^{n-2}sp)\} \tag{12.7}$$

$$V_p(d^\Delta s^\Sigma p^\Pi) = (2-\Sigma-\Pi)\{V_p(d^{n-1}p)\} + (\Pi-1)\{V_p(d^{n-2}p^2)\} + \Sigma\{V_p(d^{n-2}sp)\} \tag{12.8}$$

[1] Zahlenwerte A, B und C für die Konfiguration (1) von Kupfer findet man bei HAY u.a. [1975]

Die Summe der Gewichtsfaktoren einer Valenzorbitalsorte ergibt 1.

Anhang F enthält ferner die Polynomkoeffizienten A, B und C einer Auswahl von Standardkonfigurationen für die Hauptgruppenelemente mit den Ordnungszahlen 1 (H) bis 19 (K).

Tabelle 12.2 Standardkonfigurationen der Valenzorbitale einiger Hauptgruppenelemente

Valenz-orbital	Standardkonfiguration (1)	(2)
s	s^2p^{n-2}	sp^{n-1}
p	s^2p^{n-2}	sp^{n-1}

n : Zahl der Valenzelektronen des Hauptgruppenelements ($n = q + \Sigma + \Pi$)

Für die Hauptgruppenelemente B, C und N sowie Al und Si ist das Zahlenmaterial für beide Standardkonfigurationen vollständig; für O und F können die Interpolationsparameter [BASCH u.a. 1965] durch diejenigen von ANNO [1970] ergänzt werden. Gewichtete VOIP gebrochenzahliger Konfigurationen erhält man mit Hilfe der Formeln (12.9) und (12.10), wenn A, B und C beider Standardkonfigurationen aus **Tabelle 12.2** bekannt sind.

$$V_s(s^{\Sigma}p^{\Pi}) = (\Sigma - 1)\{V_s(s^2p^{n-2})\} + (2 - \Sigma)\{V_s(sp^{n-1})\} \quad (12.9)$$

$$V_p(s^{\Sigma}p^{\Pi}) = (\Sigma - 1)\{V_p(s^2p^{n-2})\} + (2 - \Sigma)\{V_p(sp^{n-1})\} \quad (12.10)$$

SCC (*Self-Consistence of Charge*) und SCCC (*Self-Consistence of Charge and Configuration*) sind methodische Verfeinerungen des *Extended*-HÜCKEL-Modells, bei denen die Parametrisierung der Diagonalelemente einer *Extended*-HÜCKEL-Matrix in einem iterativen Verfahren errechnet wird. Grundlegend hierfür sind die beschriebenen Konzepte für die VOIP sowie die Populationsanalyse.

12.1. *Self-Consistence of Charge* (SCC)

Das folgende Flußdiagramm soll den iterativen Algorithmus des SCC-Modells erklären. Nach der Vorgabe einer Startpartialladung

q_0 für jedes Atomzentrum der Einheitszelle berechnet man $V(q)$ aller Valenzorbitale für *eine* ausgewählte Konfiguration $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$. Die Selbstkonsistenz der Ladung ist erreicht, wenn nach wenigen (I_{max} maximal vorgesehenen) Iterationsschritten I sich die nach MULLIKEN berechneten Partialladungen q aller Atome fast nicht mehr ändern. Das Konvergenzkriterium ε_{SCC} bestimmt die Güte der Ladungsselbstkonsistenz.

Ändert sich die energetische Reihenfolge unterschiedlich besetzter Kristallorbitale im Verlauf des iterativen Prozesses, so kommt es oft zu Ladungsoszillationen mit einer Periode von wenigen Iterationsschritten. Besonders wenn solche fastentarteten Kristallorbitale Energiebändern verschiedener Symmetrie angehören, muß ein Dämpfungsfaktor D_{SCC} mit

$$0 \leq D_{SCC} < 1 \tag{12.11}$$

die Ladungsoszillationen drosseln und damit die Konvergenz des SCC-Verfahrens beschleunigen.

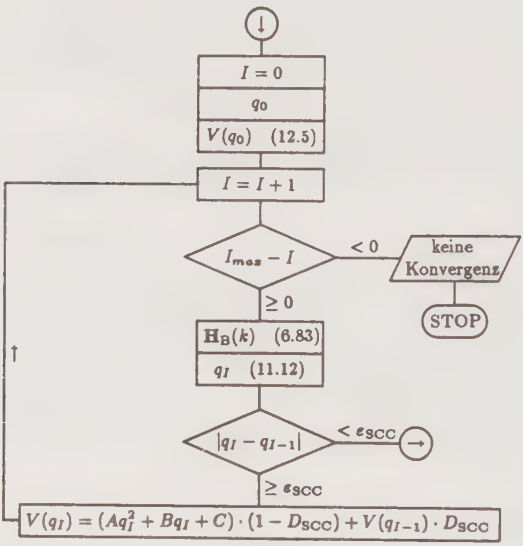

Abbildung 12.1 Algorithmus des SCC-Verfahrens

12.2. *Self-Consistence of Charge and Configuration* (SCCC)

Das SCCC-Verfahren unterscheidet sich von einer SCC-Iteration dadurch, daß neben der Startpartialladung q_0 auch eine Startvalenzorbitalkonfiguration $d^{\Delta_0} s^{\Sigma_0} p^{\Pi_0}$ vorgegeben wird. Die SCCC-Iteration wird solange fortgesetzt, bis sowohl die Partialladungen q aller Atome der Einheitszelle als auch ihre Valenzorbitalpopulationen Δ, Σ und Π sich zwischen aufeinanderfolgenden Iterationsschritten nur noch wenig unterscheiden. Die Güte der Selbstkonsistenz von Ladungen und Konfigurationen bestimmt der zu wählende Konvergenzparameter $\varepsilon_{\mathrm{SCCC}}$. D_{SCCC} ist ein (12.11) entsprechender Dämpfungsfaktor der SCCC-Rechnung.

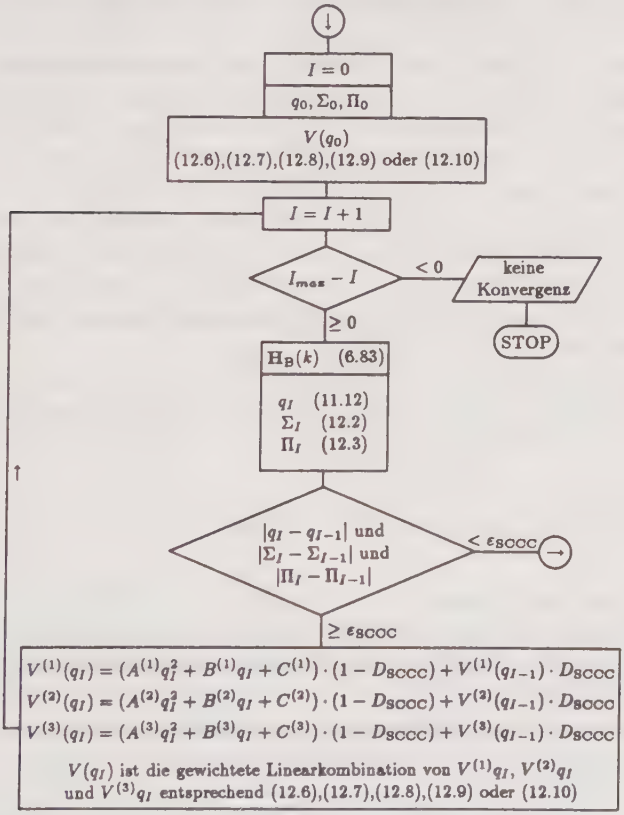

Abbildung 12.2 Algorithmus des SCCC-Verfahrens

Die Berechnung der Gesamtpopulationen Π_I aller p-Valenzorbitale und der VOIP $V^{(3)}(q_I)$ für die Konfiguration (3) aus **Tabelle 12.1** entfällt bei den Hauptgruppenelementen mit der Valenzorbitalkonfiguration $s^{\Sigma}p^{\Pi}$.

13. Orbitalzusammensetzung, Bindungsordnung, Valenz und freie Valenz

Aus den Matrizen $\mathbf{C}(k,\Gamma_m)$ und $\mathbf{S}(k,\Gamma_m)$ der Symmetrieorbitalbasis (6.73) kann man außer den gemittelten Orbitalpopulationen (11.23), (12.1), (12.2) und (12.3) sowie den Atomladungen (11.24) verschiedene weitere Größen berechnen, die eine Verbindung zwischen den Ergebnissen einer quantenchemischen Rechnung und klassisch chemischen Konzepten herstellen können.

$100 \cdot O_{\mu\nu}(k,\Gamma_m)$ ist eine Zahl, die den prozentualen Anteil des Symmetrieorbitals $\Phi_\mu(k,\Gamma_m)$ am Kristallorbital $\Psi_\nu(k,\Gamma_m)$ repräsentiert [SEELIG 1979] :

$$O_{\mu\nu}(k,\Gamma_m) = C^*_{\mu\nu}(k,\Gamma_m)\Big(\mathbf{S}(k,\Gamma_m)\mathbf{C}(k,\Gamma_m)\Big)_{\mu\nu} \tag{13.1}$$

Ebenso wie bei den Orbitalpopulationen (11.23), (12.1), (12.2) und (12.3) kann es vorkommen, daß einige $O_{\mu\nu}(k,\Gamma_m)$ geringfügig negative Werte annehmen oder einen imaginären Restanteil aufweisen; nur die Normierungsbedingung

$$\begin{gathered}\sum_{\mu=1}^{dimV_{k,\Gamma_m}} O_{\mu\nu}(k,\Gamma_m) = \\ \sum_{\mu}\sum_{i=1}^{dimV_{k,\Gamma_m}} C^*_{\mu\nu}(k,\Gamma_m)S_{\mu i}(k,\Gamma_m)C_{i\nu}(k,\Gamma_m) = 1\end{gathered} \tag{13.2}$$

muß immer erfüllt sein.

Analog den Definitionen von MAYER [1984] lassen sich unter Verwendung von (11.13) folgende Ausdrücke zur Berechnung gemittelter Bindungsordnungen zwischen zwei Atomen sowie gemittelter Valenzen und freier Valenzen einzelner Zentren definieren :
Bindungsordnung $B_{AA'}$ zwischen zwei Zentren A und A' :

$$B_{AA'} = \frac{1}{N}\sum_{-\frac{\pi}{a}<k\le\frac{\pi}{a}}\sum_{\mu\in A}\sum_{\nu\in A'} Q_{\mu\nu}(k)Q_{\nu\mu}(k) \tag{13.3}$$

Valenz V_A eines Atoms A :

$$V_A = \frac{1}{N} \sum_{-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}} \left(2 \sum_{\mu \in A} Q_{\mu\mu}(k) - \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} Q_{\mu\nu}(k) Q_{\nu\mu}(k) \right) \quad (13.4)$$

Freie Valenz F_A eines Atoms A :

$$F_A = V_A - \sum_{A' \neq A} B_{AA'} \quad (13.5)$$

Für (*closed-shell-*)Systeme ohne halbbesetzte Kristallorbitale ist F_A immer gleich Null.

Diese Definitionen sind für alle Orbitalmodelle mit nichtorthogonaler Funktionenbasis anwendbar. Die mit ihnen berechneten Bindungsordnungen, Valenzen und freien Valenzen sind im allgemeinen zwar nicht ganzzahlig, doch sie weichen von den ganzzahligen Werten der klassischen Valenztheorie oft nur wenig ab. Leicht negative Zahlenwerte sowie imaginäre Restanteile sind nicht ausgeschlossen.

14. Zustandsdichtehistogramm

Als ein Maß für die Anzahl erlaubter Kristallorbitalenergien in einem kleinen Energieintervall ΔE mit der mittleren Energie E_i kann das i-te Segment $D(E_i)$ des Zustandsdichtehistogramms

$$\{D(E_i) | i = 1, \ldots, n_E\} \quad (14.1)$$

angesehen werden.

Abbildung 14.1 veranschaulicht den Algorithmus zur Konstruktion des Zustandsdichtehistogramms eines nichtentarteten Energiebandes, dessen Energie $E(k)$ als Funktion der Wellenzahl k in jedem Punkt des Wertebereichs (10.6) bekannt ist. Unterteilt man den Wellenzahlbereich (10.6) in n_k Intervalle der Länge Δk und die gesamte Energieskala in n_E Intervalle der Länge ΔE der mittleren Energie E_i $(i = 1, \ldots, n_E)$, so erhält man ein Raster aus $n_k \cdot n_E$ Rechtecken mit den Kantenlängen Δk und ΔE.

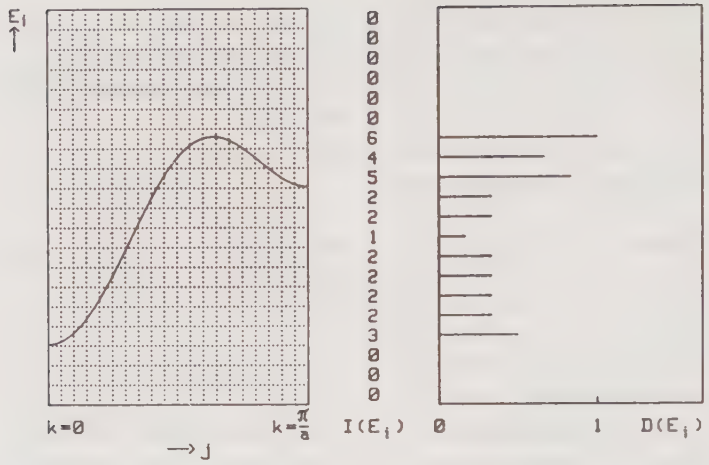

Abbildung 14.1 Konstruktion des Zustandsdichtehistogramms eines nichtentarteten Energiebandes

Für jede irreduzible Darstellung Γ_m und jedes Band μ sei eine Funktion $I_{\Gamma_m,\mu}(E_i)$ definiert :

$$I_{\Gamma_m,\mu}(E_i) = \sum_{j=1}^{n_k} \begin{cases} 1 & \text{falls } E_{\Gamma_m,\mu}(k) \text{ im Intervall} \\ & \text{der mittleren Energie } E_i \text{ liegt,} \\ & \text{und } \frac{\pi}{n_k \cdot a}(j-1) \leq k \leq \frac{\pi}{n_k \cdot a} j \\ 0 & \text{andernfalls} \end{cases} \tag{14.2}$$

Die Summe $I(E_i)$ der $I_{\Gamma_m,\mu}(E_i)$ aller Bänder sämtlicher irreduzibler Darstellungen

$$I(E_i) = \sum_{\Gamma_m} \sum_{\mu} I_{\Gamma_m,\mu}(E_i) \tag{14.3}$$

ist gleich der Anzahl von Funktionswerten $E_{\Gamma_m,\mu}(k)$, die für ein durch n_k und n_E gegebenes Raster im i-ten Energieintervall gefunden werden kann.

Sie definiert zusammen mit dem Maximum I_{max} aller $I(E_i)$ den Wert des i-ten Segments $D(E_i)$ des Zustandsdichtehistogramms:

$$D(E_i) = \frac{I(E_i)}{I_{max}} \tag{14.4}$$

Voraussetzung für die beschriebene Konstruktion eines Zustandsdichtehistogramms ist die Kenntnis der Bandstruktur $E_{\Gamma_{m,\mu}}(k)$ aller Kristallorbitale. Da die Bandstruktur $E(k)$ jedes der Kristallorbitale jedoch nur punktweise berechnet werden kann, muß ein geeignetes Interpolationsverfahren angewandt werden : n sei die Anzahl der Wellenzahlen k_i, für die das Eigenwertproblem (6.89) gelöst wurde. Ein auf dem Abszissengitter

$$k_1 < k_2 < k_3 < \ldots < k_n \tag{14.5}$$

interpolierender kubischer *Spline* $E(k)$ ist eine Funktion, für die gilt :

$$E(k_i) = \mathrm{E}(k_i) \tag{14.6}$$

und die aus $n-1$ jeweils in $[k_i, k_{i+1}]$ definierten kubischen Polynomen $f_i(k)$ besteht, die in k_i $(i = 2, \ldots, n-1)$ zweimal stetig differenzierbar aneinandergesetzt sind [SPÄTH 1973, 27–44.]. $\mathrm{E}(k_i)$ ist der Energieeigenwert des Kristallorbitals der Wellenzahl k_i.

Setzt man die kubischen Polynome $f_i(k)$ in der Form

$$f_i(k) = A_i(k-k_i)^3 + B_i(k-k_i)^2 + C_i(k-k_i) + D_i \tag{14.7}$$

an, so sind die $4(n-1)$ Koeffizienten A_i, B_i, C_i und D_i so zu bestimmen, daß die *Spline*-Bedingungen

$$\begin{aligned} f_i(k_i) &= f_{i-1}(k_i) = \mathrm{E}(k_i) \\ f_i'(k_i) &= f_{i-1}'(k_i) \qquad\qquad i = 2, \ldots, n-1 \\ f_i''(k_i) &= f_{i-1}''(k_i) \end{aligned} \tag{14.8}$$

erfüllt sind.

Mit den als Randbedingungen vorgegebenen ersten Ableitungen in $k_1 = 0$ und $k_n = \frac{\pi}{a}$

$$f_1'(k_1) := 0 \quad \text{und} \quad f_{n-1}'(k_n) := 0 \tag{14.9}$$

erhält man ein Gleichungssystem aus n Gleichungen für die n unbekannten zweiten Ableitungen

$$\{f_i''(k_i) | i = 1, \ldots, n\} \quad , \tag{14.10}$$

durch dessen Lösung die Koeffizienten A_i, B_i, C_i und D_i bestimmt werden können.

Die Wahl der Randbedingungen (14.9) ist nicht frei von Willkür. Aus den von BOŽOVIĆ [1984] charakterisierten topologisch verschiedenen Formen des Kurvenverlaufs $E(k)$ von Energiebändern eindimensionaler Kristalle aller Liniengruppen läßt sich ersehen, daß $E'(0)$ und $E'(\frac{\pi}{a})$ keineswegs immer gleich Null sind. Nur für streng eindimensionale Kettenmoleküle ist diese Annahme immer gültig (SHOCKLEYs Theorem [McCUBBIN und TEEMULL 1972]).

Zustandsdichtehistogramme $D(E)$ werden immer häufiger zur Interpretation von XPS-Spektren[1] stereoregulärer Polymere herangezogen [DELHALLE und DELHALLE 1977]. Wie die zu berechnende Zustandsdichteverteilung einem gemessenen XPS-Spektrum angeglichen werden kann, wird von ANDRÉ und DELHALLE [1978] referiert. WHANGBO [1983] weist ferner darauf hin, daß eine hohe Zustandsdichte $D(E_{\mathrm{FERMI}})$ am FERMI-Niveau hohe Sprungtemperaturen bei Supraleitfähigkeit begünstigt; als besonders geeignet hierfür erscheinen also Materialien mit schmalen unvollständig besetzten Valenzbändern.

[1] *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

15. Beispiele berechneter Bandstrukturen

(μ-Cyano)(phthalocyaninato)kobalt(III)
$C_{32}H_{16}N_8CoCN$ (a),

Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II)
$C_{32}H_{16}N_8FeC_4H_4N_2$ (b),

Phthalocyaninato(μ-1,2,4,5-tetrazin)eisen(II)
$C_{32}H_{16}N_8FeC_2H_2N_4$ (c),

Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II)
$(C_4H_7N_2O_2)_2CoC_4H_4N_2$ (d),

Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-eisen(II)
$(C_4H_7N_2O_2)_2FeC_4H_4N_2$ (e)

und Tris(thiophenolato)-eisen(III)
$Fe(SC_6H_5)_3$ (f)

sind Übergangsmetall-Komplexverbindungen, die in den Labors von HANACK und STRÄHLE hergestellt werden konnten [METZ und HANACK 1983; SCHNEIDER und HANACK 1980 und 1983; KUBEL und STRÄHLE 1981; BERGER und STRÄHLE 1984]. Den Beweis für die kolumnare Struktur von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II) erbrachte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [KUBEL und STRÄHLE 1981]. Isotyp zu (d) kristallisiert die analoge Eisenverbindung (e), wie durch Indizierung einer Pulveraufnahme gezeigt werden konnte [KUBEL und STRÄHLE 1983]. Hinweise auf die Geometrie von Tris(thiophenolato)-eisen-(III)-Kristallen gibt die Röntgenstrukturanalyse von Molekülkristallen des verwandten dreikernigen Komplexes

$$(OC)_3Fe(SC_6H_5)_3Fe(SC_6H_5)_3Fe(CO)_3 \cdot 2(CH_3)_2CO$$

[BERGER und STRÄHLE 1984]. Kristallstrukturanalysen der übrigen Verbindungen liegen nicht vor.

Die Energiebandstruktur der Verbindungen (a) bis (f) zu dokumentieren, gehört zum Inhalt dieses Abschnitts. Einheitlich wurde folgendes festgelegt :

1. Der Bereich $0 \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ der ersten BRILLOUIN-Zone wurde in fünf äquidistante Intervalle unterteilt; k nimmt also die Werte 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 und 1.0 in Einheiten von $(\frac{\pi}{a})$ an.
2. Ausgehend von den Start-VOIP von BALLHAUSEN und GRAY [1964] wurden Valenzorbital-Ionisationspotentiale aller Atomorbitale mit Hilfe der iterativen Verfahren SCC und SCCC errechnet, und zwar :
   - die VOIP der Atome H und S bis zur Selbstkonsistenz der Ladungen (SCC),
   - die VOIP der Atome C, N, O, Fe und Co bis zur Selbstkonsistenz von Ladungen und Konfigurationen (SCCC).

   Dabei wurden die Standard-Parametersätze von BASCH, VISTE und GRAY [1965] verwendet.
3. Konvergenz- und Dämpfungsparameter wurden so gewählt, daß das iterative Verfahren unempfindlich gegenüber Ladungsoszillationen wurde :

$$\epsilon_{SCC} = \epsilon_{SCCC} := 0.05$$

$$D_{SCC} = D_{SCCC} := 0.95$$

   Die Konvergenz konnte so bereits nach wenigen Iterationszyklen erzwungen werden. Im Gegensatz zu den Ladungsverteilungen der *Extended*-HÜCKEL-Rechnungen mit starren VOIP erscheinen SCC- und SCCC-Ladungsverteilungen plausibel.

Ferner wurden für alle berechneten Bandstrukturen die folgenden einheitlichen Festlegungen getroffen :

4. Symmetrisches Orthogonalisierungsverfahren [SZABO und OSTLUND 1982, 142–145.].
5. MULLIKEN-Populationsanalyse [SZABO und OSTLUND 1982, 149–152.].
6. Berechnung von Außerdiagonalelementen der *Extended*-HÜKKEL-Matrizen nach AMMETER u.a. [1978]. Negative und imaginäre Orbitalpopulationen können mit diesem gewichteten Ansatz vermieden werden.

7. Der Skalierungsfaktor F wurde gleich 1.75 gesetzt [HOFFMANN 1963].
8. Die Wahl der Orbitalexponenten orientierte sich an den oft verwendeten Standard-Parametersätzen von WHANGBO, HOFFMANN und Mitarbeitern[1]:
   - Orbitalexponenten von s- und p-Funktionen nach SLATER [1930].
   - Linearkombinationen zweier SLATER-Orbitale nach RICHARDSON, NIEUWPOORT, POWELL und EDGELL [1962] für die d-Funktionen der Übergangsmetallatome.
9. Der Parameter δ, der den Abbruch der BLOCH-Summation (7.4) bestimmt, beträgt 10^{-12}.
10. Im Verlauf des iterativen Verfahrens erfolgt die Besetzung der Kristallorbitale nach der HUNDschen Regel.
11. Das Raster des Zustandsdichtehistogramms ist durch die Parameter
$$n_E = 1000 \qquad \text{und} \qquad n_k = 30000$$
gegeben.
12. Die Atomkoordinaten des Pthalocyaninatrings der Verbindungen (a) bis (c) wurden der Arbeit von SCHAFFER u.a. [1973] entnommen.

[1] [WHANGBO , HOFFMANN und WOODWARD 1979 ; WHANGBO und HOFFMANN 1978; WHANGBO, FOSHEE und HOFFMANN 1980; WHANGBO und STEWART 1983; CANADELL und ALVAREZ 1984; ALVAREZ und CANADELL 1984] ist eine Auswahl von Arbeiten, die der vorliegenden in der Aufgabenstellung verwandt sind.

15.1. Cyano(phthalocyaninato)kobalt(III) (a)

Abbildung 15.1 zeigt zwei Einheitszellen eines eindimensionalen Kristalls des durch Cyanidbrücken verknüpften (Phthalocyaninato)kobalt(III) der Liniengruppe **L4*mm***. Der Strukturvorschlag stammt von METZ und HANACK [1983]. Die angenommene Geometrie der Einheitszelle sowie die Bezeichnung der Atomfamilien geht aus den **Abbildungen 15.1** und **15.2** hervor. Die Atomabstände

$$\begin{aligned} Co_1 - C_{10} &= 1.886 \text{ Å}, \\ Co_1 - N_{11} &= 1.921 \text{ Å} \\ \text{und} \quad C_{10} - N_{11} &= 1.152 \text{ Å} \end{aligned}$$

wurden der Kristallstrukturanalyse des Pentacyanokobalt(III)-μ-cyano-pentaamminkobalt(III)-monohydrats [WANG u.a. 1971] entnommen, das eine nichtlineare Cyanidbrücke zwischen Kobaltatomen der Oxidationsstufe III besitzt. Die Einheitszellenlänge beträgt 4.959 Å. Jede Einheitszelle enthält 202 Valenzelektronen.

Die SCC/SCCC-Iteration konvergierte nach 8 Iterationsschritten. Überlappungsintegrale von 11 Einheitszellen gingen in die BLOCH-Summation (7.4) mit ein ($N_{max} = 5$).

Valenzorbital-Ionisationspotentiale V, Populationen Δ, Σ und Π, sowie Partialladungen q des 8. Iterationsschrittes sind in **Tabelle 15.1** zusammengestellt . Sie zeigt, daß *s*- und *p*-Orbitale des Kobalts nur sehr wenig besetzt sind. Seine Ladung beträgt 0.44 a.E.; die Partialladung der elektronenanziehenden Stickstoffatome ist negativ.

Berechnete Atomvalenzen und Bindungsordnungen wurden in die **Abbildungen 15.1** und **15.2** eingetragen. Die Zahlenwerte der Atomvalenzen weichen von den ganzen Zahlen der chemischen Valenztheorie nur wenig ab. C-H-Bindungen haben eine Bindungsordnung von ungefähr 1. Alle anderen Bindungen des Phthalocyaninatrings zeigen Doppelbindungsanteile, die Cyanid-C-N-Bindung Dreifachbindungsanteile. Mit einer Bindungsordnung von 0.76 sind die Kobaltatome am stärksten an den Cyanid-Kohlenstoff gebunden.

Graphische Darstellungen der Energiebandstruktur und des Zustandsdichtehistogramms im Energiebereich zwischen -18 eV und -5 eV gibt die **Abbildung 15.3** wieder. Jeder Punkt der

mittleren Graphik stellt den Energieerwartungswert $E(k,\Gamma_m)$ eines Kristallorbitals $\Phi(k,\Gamma_m)$ dar. Verbotene und erlaubte Energiezonen, Bandbreiten und Bandlücken sind am besten dem linken Schaubild zu entnehmen. Es zeigt im Bereich des FERMI-Niveaus (−10.51 eV) nur sehr schmale Energiebänder, die sich nicht überschneiden. Die höchsten besetzten Bänder $18A_0, 13A_2, 9B_0, 11B_2$ und $25E_{1,-1}$ sind alle vollständig aufgefüllt. Die *Extended*-HÜCKEL-Gesamtenergie (5.17) beträgt −3453.20 eV. Wichtigstes Ergebnis ist, daß die Bandstruktur eine nichtmetallische nichtmagnetische Charakteristik vorhersagt, bedingt durch die vollständige Besetzung des $9B_0$-Bandes und eine Energielücke von 1.15 eV zwischen dem höchsten besetzten Kristallorbital $\Phi_9(0\frac{\pi}{a}, B_0)$ und dem niedrigsten unbesetzten Kristallorbital $\Phi_{26}(1\frac{\pi}{a}, E_{1,-1})$.

Die prozentuale Zusammensetzung (13.1) von je zwei Kristallorbitalen der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Bänder geht aus **Tabelle 15.2** hervor. Sie bleibt innerhalb vieler sehr schmaler Bänder konstant.

Für die meisten metallorganischen Halbleiter ist der folgende Zusammenhang zwischen der elektronischen Leitfähigkeit σ und der Temperatur T gut erfüllt [MILLER und EPSTEIN 1976] :

$$\sigma \propto \exp\left[-\frac{E_g}{2k_BT}\right] = \exp\left[-\frac{E_a}{k_BT}\right] \qquad (15.1)$$

(k_B : BOLTZMANN-Konstante; E_g : Energielücke zwischen höchstem Valenz- und niedrigstem Leitfähigkeitsband)
Trägt man $\ln\sigma$ gegen $\frac{1}{T}$ einer temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessung auf, so erhält man aus der Steigung des linearen Kurvenverlaufs den Wert der Aktivierungsenergie $E_a \equiv \frac{E_g}{2}$. Sie beträgt bei pulverisierten Proben der Verbindung (a) 0.1 eV [HANACK 1984]. Die hier dokumentierte *Extended*-HÜCKEL-Bandstruktur kann mit der vorgegebenen eindimensionalen Kristallgeometrie aus **Abbildung 15.1** die gefundene Halbleiter-Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\Omega \cdot cm}$ [METZ und HANACK 1983] nicht erklären; der prognostizierte Diamagnetismus stimmt mit dem experimentellen Befund [METZ und HANACK 1983] überein.

ORIHASHI u.a. [1985] ist es neuerdings gelungen, Einkristallnadeln von Cyano(phthalocyaninato)kobalt(III) durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung von $K[PcCo(CN)_2]$ zu züchten. Die

Leitfähigkeit in Richtung des größten Kristallwachstums beträgt 57 $\frac{1}{\Omega \cdot cm}$; für die Aktivierungsenergie wurden 0.04 eV ermittelt.

Die von ORIHASHI u.a. [1985] hergestellte Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 7.65$ Å , $b = 9.85$ Å , $c = 9.82$ Å , $\alpha = 90.8°$, $\beta = 107.3°$ und $\gamma = 107.2°$. Wie einer schematischen Zeichnung zu entnehmen ist, schließen die Normalen der Phthalocyaninatringe mit dem Gittervektor $\vec{a}$ einen Winkel von 63.2° ein. Der senkrechte Abstand zweier benachbarter Phthalocyaninatebenen beträgt 3.45 Å. Obwohl die Kristallstruktur wegen der starken Überlappung jeder Pc-Ebene mit sechs Nachbarebenen keinen ausgeprägten anisotropen Charakter aufweist, soll untersucht werden, ob ein eindimensionales Modell von aneinandergereihten PcCoCN-Komplexmolekülen mit dem Gittervektor $\vec{a}$ als Hauptachse (**Abbildung 15.4**) die gute Halbleiter-Leitfähigkeit von Cyano(phthalocyaninato)kobalt(III) erklären kann. Die kartesischen Koordinaten eines Atomrepräsentanten aus jeder Atomfamilie dieses Modells der Liniengruppe **L1***m* sind der **Tabelle 15.3** zu entnehmen. Der Kobalt-Kobalt-Abstand beträgt 7.65 Å.

Mit $N_{max} = 4$ (7.4) konvergierte die SCC/SCCC-Rechnung nach 8 Iterationsschritten. Die berechneten VOIP V wurden in die **Tabelle 15.3** eingetragen. Die Bindungsordnung der Kobalt-Stickstoff-Bindungen (Co_1-N_6, Co_1-N_{20}) beträgt 0.51, die der Kobalt-CN-Bindung 0.71. Als Valenz des Kobalts wurde der Wert 2.88 errechnet.

Die Energiebandstruktur und das Zustandsdichtehistogramm des eindimensionalen geometrischen Modells nach ORIHASHI u.a. zeigt die **Abbildung 15.5**. Das FERMI-Niveau hat die Energie -11.51 eV. Das oberste besetzte Valenzband $47B_0$ ist vollständig aufgefüllt. Die Energielücke zwischen ihm und dem niedrigsten unbesetzten Leitfähigkeitsband $48B_0$ ist mit 1.00 eV zwar kleiner als beim (μ-Cyano)(phthalocyaninato)kobalt(III), sie stimmt mit der nach (15.1) ermittelten Energielücke $E_g = 0.2$ eV [HANACK 1984] jedoch nicht überein. Die Gesamtenergie (5.17) beträgt −3443.87 eV. Die gute Halbleiter-Leitfähigkeit von PcCoCN kann auch mit diesem eindimensionalen Strukturmodell nicht erklärt werden.

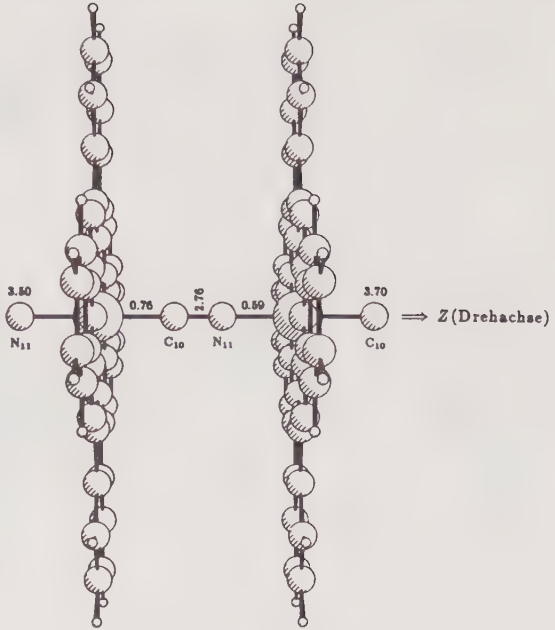

Abbildung 15.1 Zwei Einheitszellen eines eindimensionalen Kristalls von (μ-Cyano)(phthalocyaninato)kobalt(III). Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen.

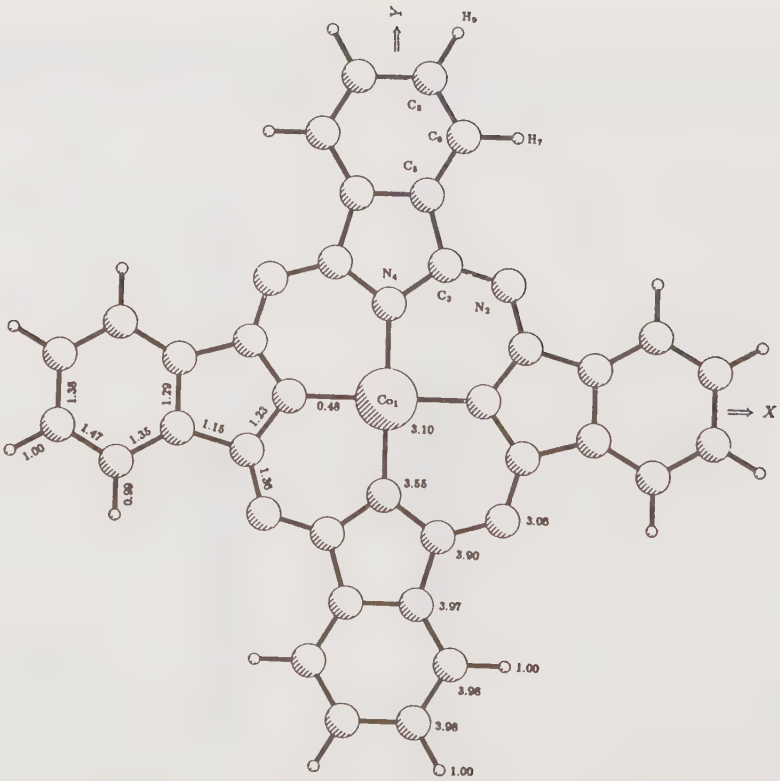

Abbildung 15.2 Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen von (μ-Cyano)-(phthalocyaninato)kobalt(III).

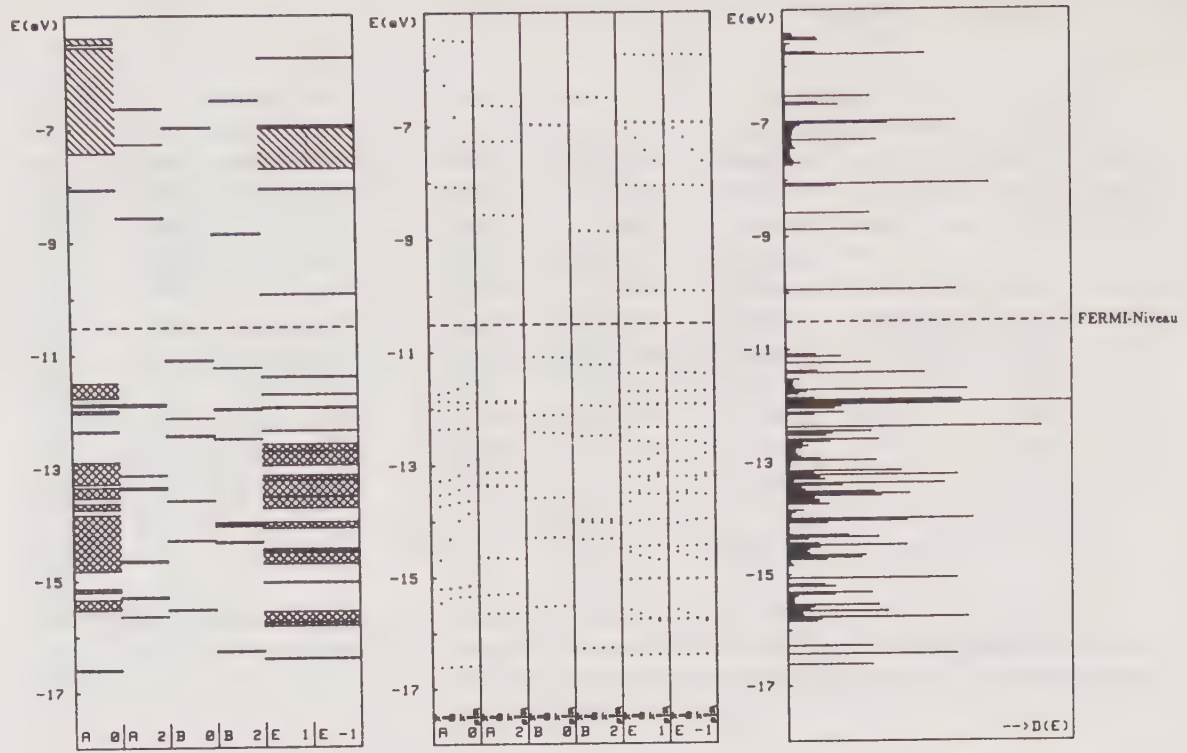

Abbildung 15.3 Energiebandstruktur und Zustandsdichtehistogramm von (μ-Cyano)(phthalocyaninato)kobalt(III).

Tabelle 15.1 Atomkoordinaten X, Y und Z, Valenzorbital-Ionisationspotentiale V, Konfigurationen $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$ und Partialladungen q der Repräsentanten aller Atomfamilien von (μ-Cyano)(phthalocyaninato)kobalt(III).

Atom-familie	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	$V(d)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(s)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(p)$ ($10^3 cm^{-1}$)	Δ	Σ	Π	q (a.E.)
Co_1	0.000	0.000	0.000	-117.45211	-85.15865	-52.41269	8.14	0.17	0.25	0.44
N_2	2.376	2.376	0.000	0.00000	-186.96796	-94.20664	0.00	1.35	3.92	-0.27
C_3	1.100	2.745	0.000	0.00000	-173.22199	-96.34057	0.00	1.14	2.76	0.10
N_4	0.000	1.935	0.000	0.00000	-195.29494	-99.93042	0.00	1.37	3.80	-0.17
C_5	0.701	4.142	0.000	0.00000	-161.90764	-87.20651	0.00	1.12	2.84	0.04
C_6	1.407	5.337	0.000	0.00000	-160.29233	-85.89307	0.00	1.12	2.88	0.00
H_7	2.487	5.337	0.000	0.00000	-112.05855	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
C_8	0.709	6.523	0.000	0.00000	-159.59979	-85.37956	0.00	1.13	2.88	-0.01
H_9	1.249	7.458	0.000	0.00000	-111.90350	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
C_{10}	0.000	0.000	1.886	0.00000	-166.13420	-91.19758	0.00	1.30	2.68	0.02
N_{11}	0.000	0.000	-1.921	0.00000	-193.88725	-98.68738	0.00	1.43	3.76	-0.19

Tabelle 15.2 Prozentuale Zusammensetzung (13.1) von je zwei Kristallorbitalen der höchsten besetzten Bänder $18A_0$, $13A_2$, $9B_0$, $11B_2$ und $25E_{1,-1}$ und des niedrigsten unbesetzten Bands $26E_{1,-1}$ von (μ-Cyano)(phthalocyaninato)kobalt(III).

$18A_0$
$k = 0.0$: 55% N_2p_z, 37% N_4p_z, 3% C_5p_z, 2% C_8p_z, 1% C_3p_z
$k = 1.0$: 44% N_4p_z, 34% N_2p_z, 13% $N_{11}p_z$, 8% $C_{10}p_z$, 1% Co_1p_z
$13A_2$
$k = 0.0$: 44% C_5p_x, 15% C_8p_x, 12% C_6p_x, 10% H_7s, 7% C_3p_y, 6% N_2p_x, 2% H_9s, 2% C_3p_x
$k = 1.0$: 44% C_5p_x, 15% C_8p_x, 12% C_6p_x, 10% H_7s, 7% C_3p_y, 5% N_2p_x, 2% H_9s, 2% C_3p_x
$9B_0$
$k = 0.0$: 54% C_3p_z, 30% C_6p_z, 15% C_8p_z, 1% C_5p_z
$k = 1.0$: 54% C_3p_z, 30% C_6p_z, 15% C_8p_z, 1% C_5p_z
$11B_2$
$k = 0.0$: 64% N_2p_x, 18% N_4p_x, 5% Co_1d_{xy}, 5% C_3p_x, 2% C_5p_y, 2% C_3p_y, 1% N_2s, 1% C_6p_y
$k = 1.0$: 64% N_2p_x, 18% N_4p_x, 5% Co_1d_{xy}, 5% C_3p_x, 2% C_5p_y, 2% C_3p_y, 1% N_2s, 1% C_6p_y
$25E_{1,-1}$
$k = 0.0$: 24% N_2p_x, 24% N_2p_y, 20% N_4p_y, 8% C_5p_x, 7% N_4p_x, 6% C_5p_y, 2% N_2s, 2% C_3p_x
$k = 1.0$: 25% N_2p_x, 25% N_2p_y, 17% N_4p_y, 8% C_5p_x, 7% N_4p_x, 4% C_3p_x, 2% N_2s, 2% C_5p_y
$26E_{1,-1}$
$k = 0.0$: 34% C_3p_z, 25% N_2p_z, 14% N_4p_z, 10% C_8p_z, 10% C_5p_z, 6% C_6p_z
$k = 1.0$: 34% C_3p_z, 25% N_2p_z, 14% N_4p_z, 10% C_8p_z, 10% C_5p_z, 6% C_6p_z

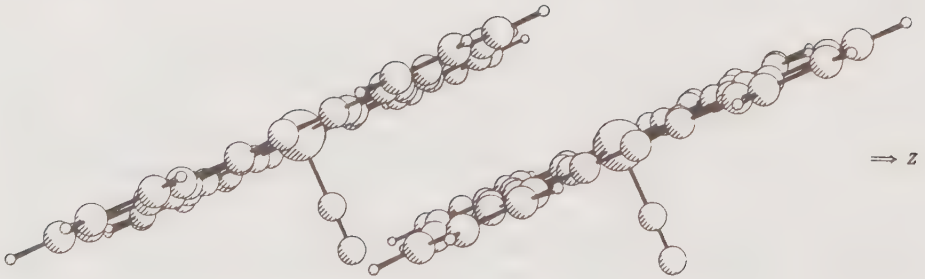

Abbildung 15.4 Eindimensionale Modellstruktur von Cyano(phthalocyaninato)kobalt(III) [ORIHASHI u.a. 1985] (2 Einheitszellen).

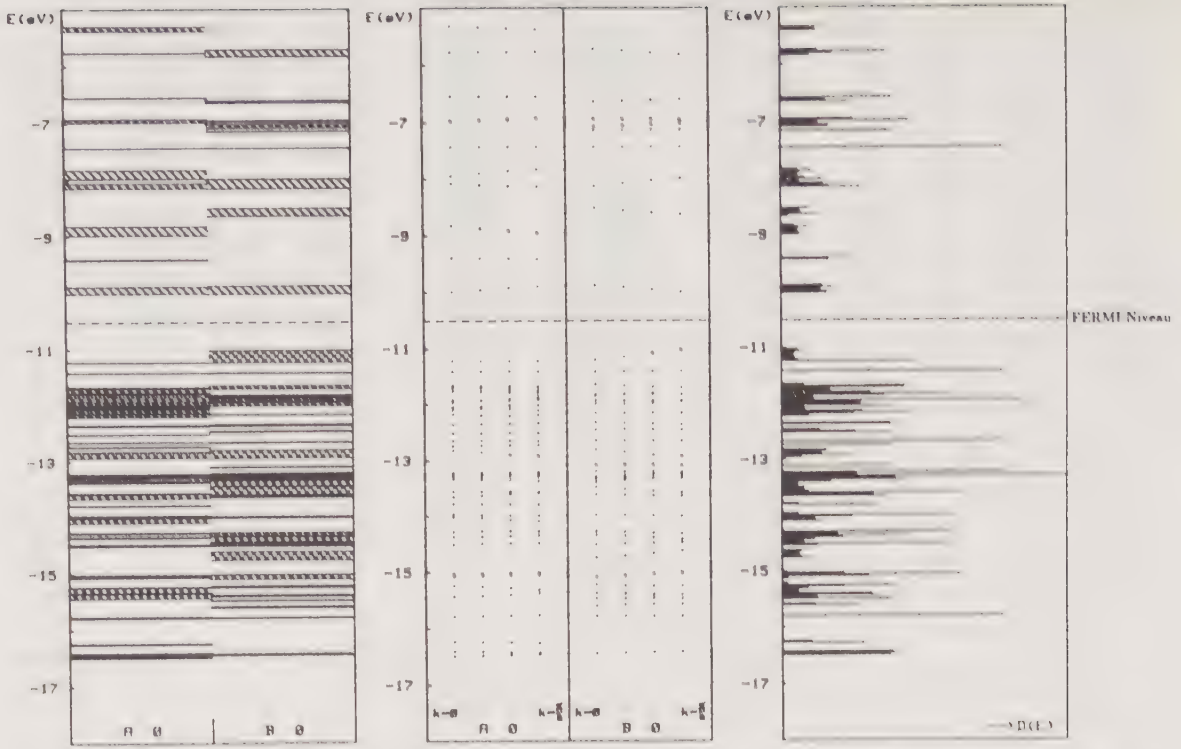

Abbildung 15.5 Energiebandstruktur und Zustandsdichtehistogramm der eindimensionalen Modellstruktur von Cyano(phthalocyaninato)kobalt(III) [ORIHASHI u.a. 1985].

Tabelle 15.3 Atomkoordinaten X, Y und Z, Valenzorbital-Ionisationspotentiale V, Konfigurationen $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$ und Partialladungen q der Repräsentanten aller Atomfamilien von Cyano(phthalocyaninato)kobalt(III) [ORIHASHI u.a. 1985].

Atom-familie	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	$V(d)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(s)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(p)$ ($10^3 cm^{-1}$)	Δ	Σ	Π	q (a.E.)
Co_1	0.000	0.000	0.000	-112.63097	-82.48741	-50.21380	8.23	0.16	0.17	0.45
N_2	1.515	0.000	2.999	0.00000	-187.27961	-94.40828	0.00	1.35	3.91	-0.26
N_3	0.000	3.360	0.000	0.00000	-187.21300	-94.36220	0.00	1.35	3.91	-0.27
C_4	1.226	1.163	2.427	0.00000	-173.47139	-96.54222	0.00	1.14	2.76	0.10
C_5	0.524	2.719	1.038	0.00000	-173.47831	-96.54842	0.00	1.14	2.76	0.10
N_6	0.617	1.368	1.221	0.00000	-195.67334	-100.17502	0.00	1.37	3.80	-0.17
C_7	1.544	2.433	3.057	0.00000	-162.17881	-87.41101	0.00	1.12	2.84	0.04
C_8	1.097	3.425	2.172	0.00000	-162.18363	-87.41527	0.00	1.12	2.84	0.04
C_9	2.150	2.779	4.256	0.00000	-160.29108	-85.89388	0.00	1.12	2.88	0.00
C_{10}	1.253	4.769	2.480	0.00000	-160.24795	-85.85747	0.00	1.12	2.88	0.00
H_{11}	2.494	2.015	4.938	0.00000	-112.05022	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
H_{12}	0.909	5.532	1.799	0.00000	-112.06022	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
C_{13}	2.306	4.111	4.565	0.00000	-159.79384	-85.52278	0.00	1.13	2.88	-0.01
C_{14}	1.854	5.114	3.670	0.00000	-159.80299	-85.53046	0.00	1.13	2.88	-0.01
H_{15}	2.776	4.390	5.495	0.00000	-111.86118	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
H_{16}	1.980	6.157	3.919	0.00000	-111.86798	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
N_{17}	-1.515	0.000	-2.999	0.00000	-187.22753	-94.37230	0.00	1.35	3.91	-0.27
C_{18}	-1.226	1.163	-2.427	0.00000	-173.46762	-96.53961	0.00	1.14	2.76	0.10
C_{19}	-0.524	2.719	-1.038	0.00000	-173.48024	-96.55005	0.00	1.14	2.76	0.10
N_{20}	-0.617	1.368	-1.221	0.00000	-195.67567	-100.17659	0.00	1.37	3.80	-0.17
C_{21}	-1.544	2.433	-3.057	0.00000	-162.09671	-87.34681	0.00	1.12	2.84	0.04

C 22	-1.097	3.425	-2.172	0.00000	-162.15084	-87.38912	0.00	1.12	2.84	0.04
C 23	-2.150	2.779	-4.256	0.00000	-159.82590	-85.52389	0.00	1.12	2.88	0.00
C 24	-1.253	4.769	-2.480	0.00000	-160.21062	-85.82765	0.00	1.12	2.88	0.00
H 25	-2.494	2.015	-4.938	0.00000	-112.43277	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
H 26	-0.909	5.532	-1.799	0.00000	-112.05016	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
C 27	-2.306	4.111	-4.565	0.00000	-159.69275	-85.44359	0.00	1.13	2.88	-0.01
C 28	-1.854	5.114	-3.670	0.00000	-159.77184	-85.50587	0.00	1.13	2.88	-0.01
H 29	-2.776	4.390	-5.495	0.00000	-111.83682	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
H 30	-1.980	6.157	-3.919	0.00000	-111.86424	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
C 31	-1.683	0.000	0.850	0.00000	-168.00336	-92.77975	0.00	1.31	2.68	0.00
N 32	-2.712	0.000	1.370	0.00000	-187.83084	-94.19779	0.00	1.50	3.76	-0.26

15.2. Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II) (b)

Die **Abbildungen 15.6** und **15.7** veranschaulichen die der Energiebandstruktur (**Abbildung 15.8**) zugrundegelegte eindimensionale Kristallgeometrie der Liniengruppe **L2*mm***. Die interatomaren Abstände des Pyrazins sowie der Abstand

$$Fe_1 - N_{17} = Fe_1 - N_{18} = 2.000 \text{ Å}$$

wurden den Arbeiten von KUBEL und STRÄHLE [1981 und 1983] entnommen. Die Einheitszelle enthält 222 Valenzelektronen und ist 6.80 Å lang.

Mit $N_{max} = 4$ (7.4) konvergierte die SCC/SCCC-Berechnung der VOIP nach 12 Iterationsschritten.

Die **Tabellen 15.4** und **15.5** sowie die **Abbildungen 15.6**, **15.7** und **15.8** fassen die wichtigsten Rechenergebnisse zusammen. Das energetisch höchste Valenzband $33A_0$ ist vollständig besetzt und 0.0004 eV breit. Die Bandlücke zwischen $33A_0$ und dem energetisch niedrigsten Leitungsband beträgt 1.03 eV (gemessene Aktivierungsenergie E_a nach (15.1) : 0.4 eV [HANACK 1984]). Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II) ist also als diamagnetisch und nichtmetallisch zu charakterisieren (gemessene Raumtemperatur-Leitfähigkeit : $\sigma_{RT} = 2 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\Omega \cdot cm}$ [SCHNEIDER und HANACK 1980]). Die *Extended*-HÜCKEL-Gesamtenergie (5.17) beträgt −3796.22 eV; das FERMI-Niveau liegt bei -10.34 eV. Die geringfügig negative Population II der 4*p*-Orbitale des Eisens (**Tabelle 15.4**) ist als Artefakt der MULLIKENschen Populationsanalyse anzusehen.

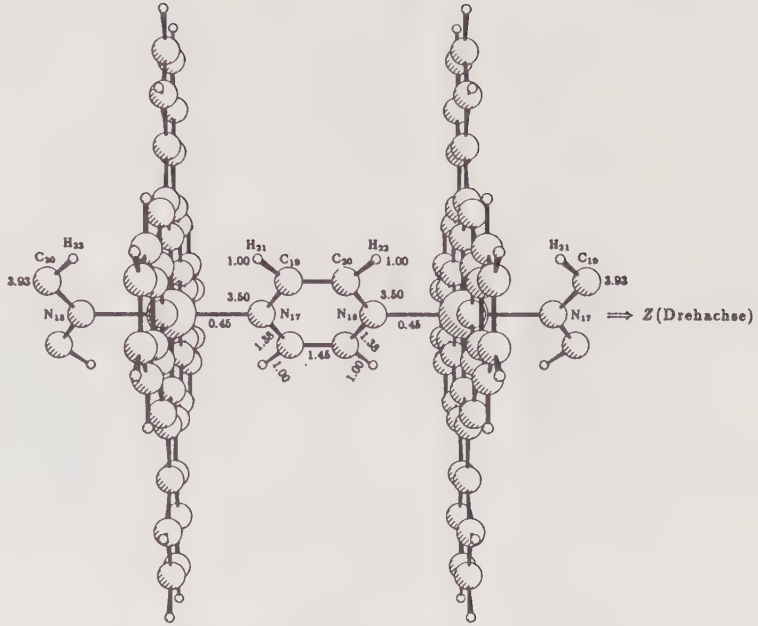

Abbildung 15.6 Zwei Einheitszellen eines eindimensionalen Kristalls von Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II). Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen.

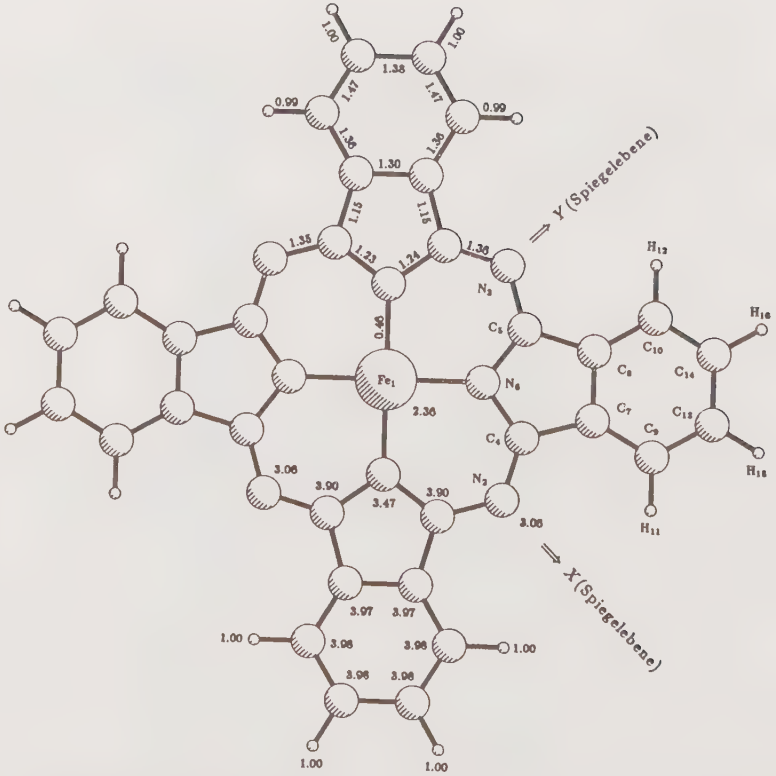

Abbildung 15.7 Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen von Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II).

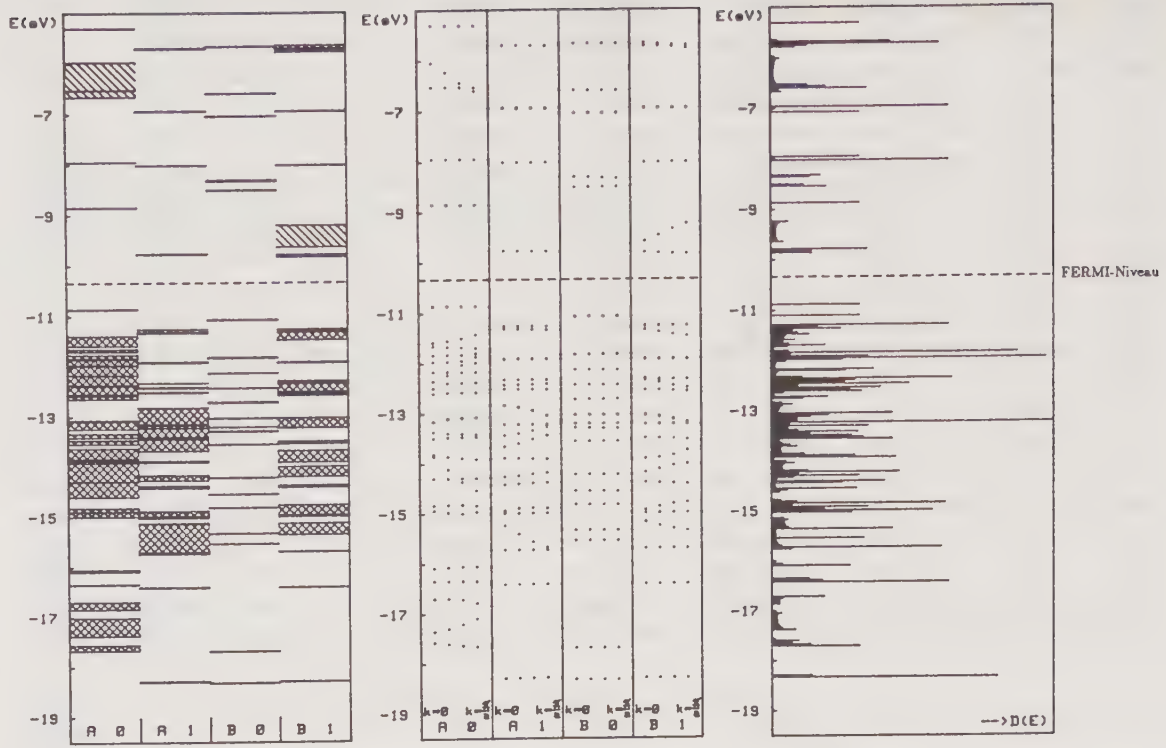

Abbildung 15.8 Energiebandstruktur und Zustandsdichtehistogramm von Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II).

Tabelle 15.4 Atomkoordinaten X, Y und Z, Valenzorbital-Ionisationspotentiale V, Konfigurationen $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$ und Partialladungen q der Repräsentanten aller Atomfamilien von Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II).

Atom-familie	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	$V(d)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(s)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(p)$ ($10^3 cm^{-1}$)	Δ	Σ	Π	q (a.E.)
Fe_1	0.000	0.000	0.000	-102.19426	-78.99306	-49.38921	7.50	0.02	-0.17	0.65
N_2	3.360	0.000	0.000	0.00000	-184.75978	-93.31438	0.00	1.35	3.91	-0.26
N_3	0.000	3.360	0.000	0.00000	-184.81162	-93.34965	0.00	1.35	3.91	-0.26
C_4	2.719	1.163	0.000	0.00000	-174.04710	-95.87635	0.00	1.15	2.78	0.06
C_5	1.163	2.719	0.000	0.00000	-173.69684	-95.58472	0.00	1.15	2.79	0.06
N_6	1.368	1.368	0.000	0.00000	-191.30196	-97.73778	0.00	1.37	3.85	-0.22
C_7	3.425	2.433	0.000	0.00000	-163.85957	-87.59027	0.00	1.13	2.86	0.02
C_8	2.433	3.425	0.000	0.00000	-163.85295	-87.58733	0.00	1.13	2.86	0.02
C_9	4.769	2.779	0.000	0.00000	-161.68845	-85.83792	0.00	1.12	2.88	0.00
C_{10}	2.779	4.769	0.000	0.00000	-161.66897	-85.82206	0.00	1.12	2.88	0.00
H_{11}	5.532	2.015	0.000	0.00000	-112.68692	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
H_{12}	2.015	5.532	0.000	0.00000	-112.68184	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
C_{13}	5.114	4.111	0.000	0.00000	-161.08313	-85.39733	0.00	1.13	2.88	-0.01
C_{14}	4.111	5.114	0.000	0.00000	-161.10332	-85.41388	0.00	1.13	2.88	-0.01
H_{15}	6.157	4.390	0.000	0.00000	-112.42313	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02
H_{16}	4.390	6.157	0.000	0.00000	-112.42887	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02
N_{17}	0.000	0.000	2.000	0.00000	-197.25990	-101.98205	0.00	1.39	3.75	-0.14
N_{18}	0.000	0.000	-2.000	0.00000	-197.25990	-101.98205	0.00	1.39	3.75	-0.14
C_{19}	1.134	0.000	2.694	0.00000	-169.98411	-92.50228	0.00	1.13	2.79	0.08
C_{20}	1.134	0.000	-2.694	0.00000	-169.98411	-92.50228	0.00	1.13	2.79	0.08
H_{21}	1.882	0.000	1.971	0.00000	-117.06206	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07
H_{22}	1.882	0.000	-1.971	0.00000	-117.06206	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07

Tabelle 15.5 Prozentuale Zusammensetzung (13.1) von je zwei Kristallorbitalen der höchsten besetzten Bänder $33A_0$ und $23B_0$ und der niedrigsten unbesetzten Bänder $30A_1$ und $27B_1$ von Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II).

$33A_0$
$k = 0.0$: 24% N_3p_y, 24% N_2p_x, 23% $Fe_1d_{x^2-y^2}$, 9% N_6p_x, 8% N_6p_y, 4% C_5p_y, 4% C_4p_x, 1% C_9p_x
$k = 1.0$: 24% N_3p_y, 24% N_2p_x, 23% $Fe_1d_{x^2-y^2}$, 8% N_6p_x, 8% N_6p_y, 4% C_5p_y, 4% C_4p_x, 1% C_9p_x
$30A_1$
$k = 0.0$: 25% N_2p_x, 22% C_5p_x, 16% N_6p_x, 7% $C_{13}p_x$, 7% C_7p_x, 6% C_4p_x, 5% Fe_1d_{xz}, 5% $C_{10}p_x$
$k = 1.0$: 26% N_2p_x, 23% C_5p_x, 16% N_6p_x, 7% $C_{13}p_x$, 7% C_7p_x, 6% C_4p_x, 5% Fe_1d_{xz}, 5% $C_{10}p_x$
$23B_0$
$k = 0.0$: 27% C_5p_x, 27% C_4p_x, 15% C_9p_x, 15% $C_{10}p_x$, 7% $C_{14}p_x$, 7% $C_{13}p_x$, 1% C_7p_x, 1% C_8p_x
$k = 1.0$: 27% C_5p_x, 27% C_4p_x, 15% C_9p_x, 15% $C_{10}p_x$, 8% $C_{14}p_x$, 7% $C_{13}p_x$, 1% C_7p_x, 1% C_8p_x
$27B_1$
$k = 0.0$: 26% N_3p_x, 22% C_4p_x, 16% N_6p_x, 7% C_8p_x, 7% $C_{14}p_x$, 6% C_5p_x, 5% Fe_1d_{yz}, 5% C_9p_x
$k = 1.0$: 24% C_4p_x, 24% N_3p_x, 14% N_6p_x, 8% C_8p_x, 7% $C_{14}p_x$, 5% C_9p_x, 5% C_5p_x, 2% $C_{13}p_x$

15.3. Phthalocyaninato(μ-1,2,4,5-tetrazin)eisen(II) (c)

Die der Bandstruktur zugrundegelegte eindimensionale Kristallgeometrie dieser Verbindung (Liniengruppe **L1***m*) geht aus den **Abbildungen 15.9** und **15.10** hervor. Analog (b) wurde ein Eisen-Tetrazin-Abstand von 2.000 Å angenommen :

$$Fe_1 - N_{31} = Fe_1 - N_{32} = 2.000 \text{ Å}$$

Die kartesischen Koordinaten der Atomfamilien-Repräsentanten 31 bis 38 wurden aus interatomaren Abständen des 1,2,4,5-Tetrazinrings berechnet [SUTTON 1965, M 75s.]. Die resultierende Einheitszellenlänge beträgt 6.716 Å. Mit seinen 222 Valenzelektronen pro Einheitszelle ist (c) isoelektronisch zur Verbindung (b).

Die BLOCH-Summation erstreckte sich über die vier der Referenzzelle nächsten Einheitszellenpaare ($N_{max} = 4$). Konvergenz der SCC/SCCC-Rechnung konnte nach 11 Iterationszyklen erreicht werden.

Zwei mögliche Besetzungsarten der berechneten Energiebandstruktur führen zu qualitativ verschiedenen Leitfähigkeitscharakteristiken von (c) :

1. Bei normaler Doppelbesetzung der energieärmsten 666 Kristallorbitale ist $62A_0$ das energiereichste besetzte Valenzband mit einer Bandbreite von 0.0004 eV. Das (in **Abbildung 15.11** eingezeichnete) FERMI-Niveau liegt bei -10.91 eV; die Gesamtenergie (5.17) beträgt -3829.44 eV. Mit einer Energielücke von nur 0.03 eV ($\hat{=}$ 398 K) zwischen $62A_0$ und dem unbesetzten $50B_0$-Band kann (c) als diamagnetischer Halbleiter charakterisiert werden.
2. Wahrscheinlicher ist eine magnetische nichtmetallische Charakteristik, die sich ergibt, wenn alle Kristallorbitale der Bänder $62A_0$ und $50A_0$ (Bandbreite 0.47 eV) nur einfach besetzt werden[1]. Mit dem FERMI-Niveau von -10.12 eV beträgt die *Extended*-HÜCKEL-Gesamtenergie bei diesem Besetzungsmodus −3827.70 eV. Die zwei ungepaarten Elek-

[1] Ein typischer sechsfach koordinierter *High-Spin*-Komplex des Eisens der Oxidationsstufe II ist das $Fe(H_2O)_6^{2+}$-Ion. Sein Feldstärkeparameter (10 Dq) hat im oktaedrischen Ligandenfeld die Energie 10000 cm^{-1} ($\hat{=}$ 1.24 eV) [HABERDITZL 1979, 197.].

tronen pro Einheitszelle lassen in diesem Fall ein magnetisches Moment von 2.83 BOHRschen Magnetonen erwarten [SCHLÄFER und GLIEMANN 1967, 125.].

Die an einer pulverisierten Probe unter Druck von 1 kbar gemessene Leitfähigkeit der Verbindung (c) beträgt bei Raumtemperatur $10^{-1}\frac{1}{\Omega\,cm}$; aus der temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessung und (15.1) wurde die Aktivierungsenergie $E_a = 0.095$ eV ermittelt [SCHNEIDER und HANACK 1983]. Ergebnisse von Populationsanalysen enthalten die **Tabellen 15.6** und **15.7**. Als Artefakt der MULLIKENschen Vorschrift erscheint die Population Π der $4p$-Orbitale des Eisens schwach negativ. Bindungsordnungen und Valenzen sind den **Abbildungen 15.9** und **15.10** zu entnehmen.

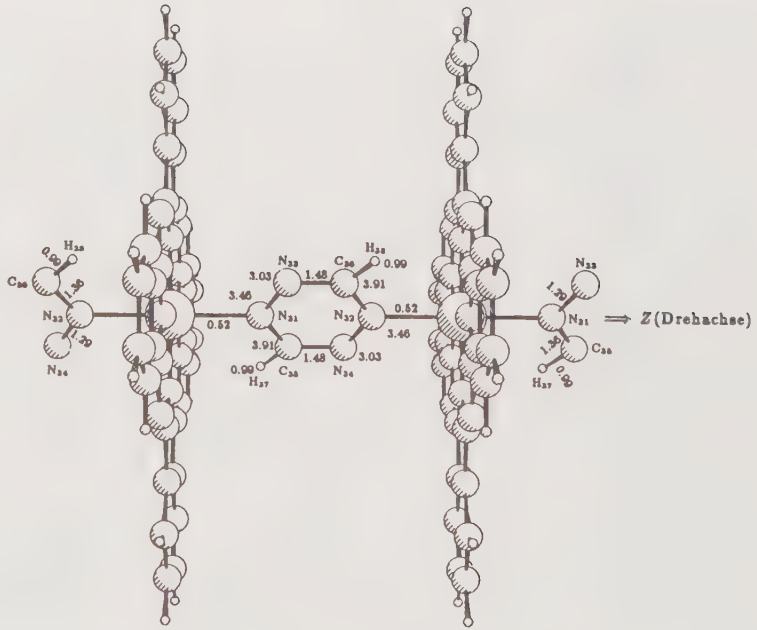

Abbildung 15.9 Zwei Einheitszellen eines eindimensionalen Kristalls von Phthalocyaninato(μ-1,2,4,5-tetrazin)eisen(II). Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen.

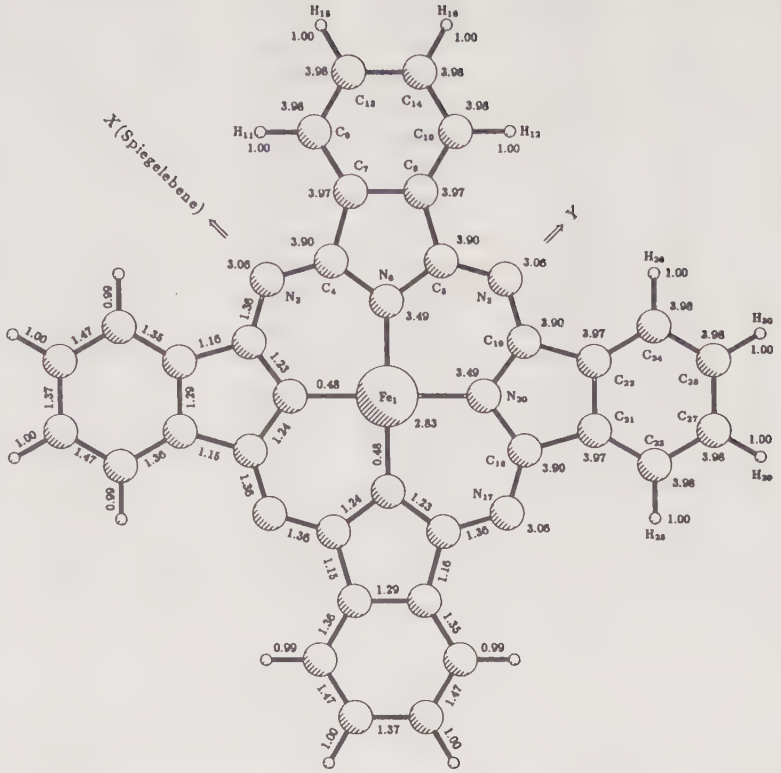

Abbildung 15.10 Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen von Phthalocyaninato(μ-1,2,4,5-tetrazin)eisen(II).

Tabelle 15.6 Atomkoordinaten X, Y und Z, Valenzorbital-Ionisationspotentiale V, Konfigurationen $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$ und Partialladungen q der Repräsentanten aller Atomfamilien von Phthalocyaninato(μ-1,2,4,5-tetrazin)eisen(II).

Atom-familie	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	$V(d)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(s)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(p)$ ($10^3 cm^{-1}$)	Δ	Σ	Π	q (a.E.)
Fe_1	0.000	0.000	0.000	-104.21483	-79.59447	-49.61982	7.37	0.06	-0.04	0.61
N_2	3.360	0.000	0.000	0.00000	-185.31913	-93.55003	0.00	1.35	3.91	-0.26
N_3	0.000	3.360	0.000	0.00000	-185.28235	-93.52329	0.00	1.35	3.91	-0.26
C_4	2.719	1.163	0.000	0.00000	-173.95516	-96.05861	0.00	1.15	2.78	0.07
C_5	1.163	2.719	0.000	0.00000	-173.66325	-95.81740	0.00	1.15	2.78	0.07
N_6	1.368	1.368	0.000	0.00000	-192.22477	-98.25008	0.00	1.37	3.84	-0.21
C_7	3.425	2.433	0.000	0.00000	-163.53125	-87.59632	0.00	1.12	2.85	0.02
C_8	2.433	3.425	0.000	0.00000	-163.54412	-87.60834	0.00	1.13	2.85	0.02
C_9	4.769	2.779	0.000	0.00000	-161.38232	-85.86334	0.00	1.12	2.88	0.00
C_{10}	2.779	4.769	0.000	0.00000	-161.34781	-85.83527	0.00	1.12	2.88	0.00
H_{11}	5.532	2.015	0.000	0.00000	-112.54388	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
H_{12}	2.015	5.532	0.000	0.00000	-112.53687	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
C_{13}	5.114	4.111	0.000	0.00000	-160.79591	-85.43426	0.00	1.13	2.88	-0.01
C_{14}	4.111	5.114	0.000	0.00000	-160.84748	-85.47612	0.00	1.13	2.88	-0.01
H_{15}	6.157	4.390	0.000	0.00000	-112.29997	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02
H_{16}	4.390	6.157	0.000	0.00000	-112.31013	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02
N_{17}	-3.360	0.000	0.000	0.00000	-185.31913	-93.55003	0.00	1.35	3.91	-0.26
C_{18}	-2.719	1.163	0.000	0.00000	-173.95516	-96.05861	0.00	1.15	2.78	0.07
C_{19}	-1.163	2.719	0.000	0.00000	-173.66325	-95.81740	0.00	1.15	2.78	0.07
N_{20}	-1.368	1.368	0.000	0.00000	-192.22477	-98.25008	0.00	1.37	3.84	-0.21
C_{21}	-3.425	2.433	0.000	0.00000	-163.53125	-87.59632	0.00	1.12	2.85	0.02

C_{22}	-2.433	3.425	0.000	0.00000	-163.54412	-87.60834	0.00	1.13	2.85	0.02
C_{23}	-4.769	2.779	0.000	0.00000	-161.38232	-85.86334	0.00	1.12	2.88	0.00
C_{24}	-2.779	4.769	0.000	0.00000	-161.34781	-85.83527	0.00	1.12	2.88	0.00
H_{25}	-5.532	2.015	0.000	0.00000	-112.54388	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
H_{26}	-2.015	5.532	0.000	0.00000	-112.53687	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
C_{27}	-5.114	4.111	0.000	0.00000	-160.79591	-85.43426	0.00	1.13	2.88	-0.01
C_{28}	-4.111	5.114	0.000	0.00000	-160.84748	-85.47612	0.00	1.13	2.88	-0.01
H_{29}	-6.157	4.390	0.000	0.00000	-112.29997	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02
H_{30}	-4.390	6.157	0.000	0.00000	-112.31013	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02
N_{31}	0.000	0.000	2.000	0.00000	-207.90186	-109.63246	0.00	1.40	3.67	-0.07
N_{32}	0.000	0.000	-2.000	0.00000	-207.90186	-109.63246	0.00	1.40	3.67	-0.07
N_{33}	1.121	0.000	2.697	0.00000	-199.19166	-103.28143	0.00	1.37	3.73	-0.11
N_{34}	-1.121	0.000	-2.697	0.00000	-199.19166	-103.28143	0.00	1.37	3.73	-0.11
C_{35}	-1.138	0.000	2.707	0.00000	-180.37653	-101.18704	0.00	1.12	2.70	0.18
C_{36}	1.138	0.000	-2.707	0.00000	-180.37653	-101.18704	0.00	1.12	2.70	0.18
H_{37}	-2.064	0.000	2.132	0.00000	-118.11467	0.00000	0.00	0.91	0.00	0.09
H_{38}	2.064	0.000	-2.132	0.00000	-118.11467	0.00000	0.00	0.91	0.00	0.09

Tabelle 15.7 Prozentuale Zusammensetzung (13.1) von je zwei Kristallorbitalen des höchsten besetzten Bands $62A_0$ und des niedrigsten unbesetzten Bands $50B_0$ von Phthalocyaninato(μ-1,2,4,5-tetrazin)eisen(II).

$62A_0$
$k = 0.0$: 26% N_3p_y, 20% $Fe_1d_{x^2-y^2}$, 13% N_2p_x, 13% $N_{17}p_x$, 4% N_6p_y, 4% N_6p_x, 4% $N_{20}p_y$
$k = 1.0$: 26% N_3p_y, 20% $Fe_1d_{x^2-y^2}$, 13% N_2p_x, 13% $N_{17}p_x$, 4% N_6p_y, 4% N_6p_x, 4% $N_{20}p_y$
$50B_0$
$k = 0.0$: 26% $N_{32}p_y$, 26% $N_{31}p_y$, 19% $N_{34}p_y$, 19% $N_{33}p_y$, 2% $C_{36}p_y$, 2% $C_{35}p_y$, 1% $N_{20}p_y$
$k = 1.0$: 19% $N_{32}p_y$, 19% $N_{31}p_y$, 18% $N_{33}p_y$, 18% $N_{34}p_y$, 13% Fe_1d_{yz}, 3% C_4p_z, 3% $C_{18}p_z$

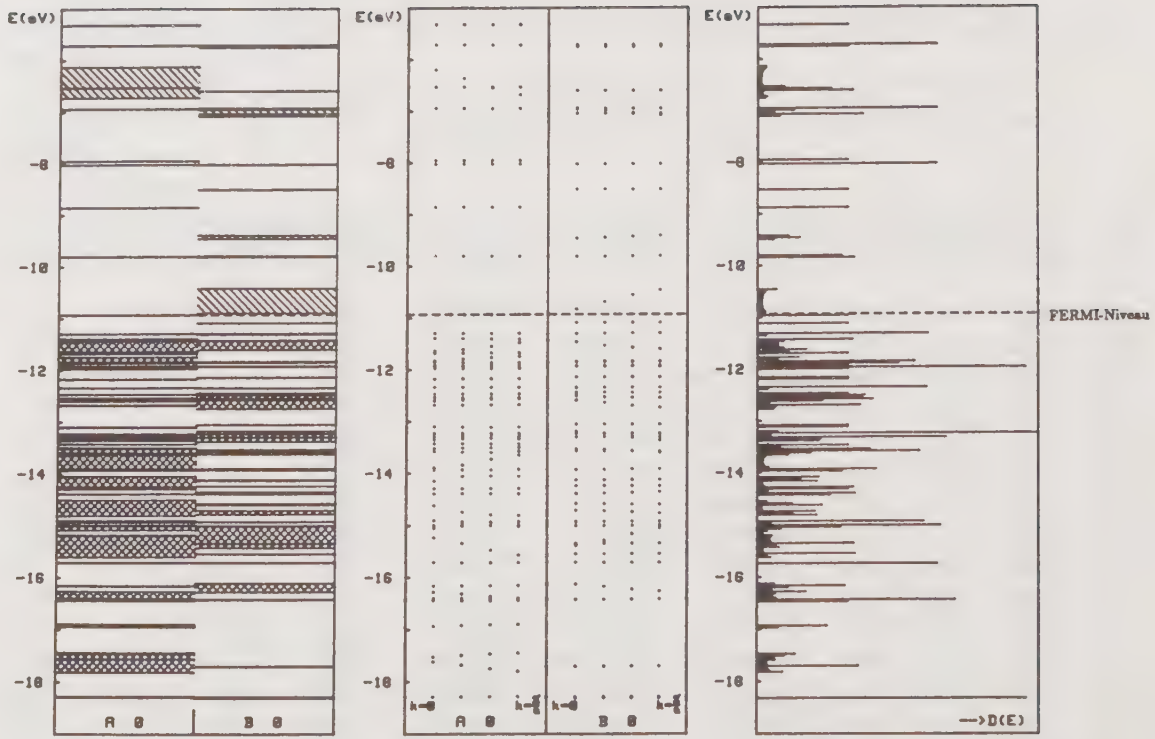

Abbildung 15.11 Energiebandstruktur und Zustandsdichtehistogramm von Phthalocyaninato(μ-1,2,4,5-tetrazin)eisen(II).

15.4. Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II) (d)

Der anisotrope Aufbau des Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II) ist in **Abbildung 15.12** gut zu erkennen. Sie zeigt die kristallographische Elementarzelle der Raumgruppensymmetrie $C2/m$ mit Blickrichtung parallel zum Gittervektor $\vec{b}$. Die Kristallstruktur der Verbindung wurde von KUBEL und STRÄHLE [1981] aufgeklärt.

Zur Bandstrukturberechnung von (d) wird zunächst nur eine Stapelanordnung aus **Abbildung 15.12** isoliert betrachtet. Die **Abbildungen 15.13** und **15.14** zeigen das eindimensionale Modell des Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II) der Liniengruppe **L2**. Die eindimensionale Einheitszelle ist 7.28 Å lang und enthält 129 Valenzelektronen.

Überlappungsintegrale von 9 Einheitszellen gingen in die BLOCH-Summation (7.4) mit ein ($N_{max} = 4$). Das iterative Verfahren konvergierte nach 14 Iterationsschritten.

Bei Doppelbesetzung der energieärmsten Kristallorbitale hat das FERMI-Niveau eine Energie von -9.63 eV. In diesem Energiebereich überschneiden sich die Bänder $33A_0$ ($\frac{1}{3}$-besetzt) und $33A_1$ ($\frac{1}{6}$-besetzt). Wegen ihrer geringen Gesamtbandbreite von 0.05 eV ist eine *High-Spin*-Besetzung dieser beiden Valenzbänder anzunehmen[1]. Das gemessene effektive magnetische Moment μ_{eff}=1.85 B.M. [KUBEL und STRÄHLE 1981] wird dadurch gut erklärt.

Unerklärlich ist der Energiebandstruktur (**Abbildung 15.15**) zufolge allerdings die fehlende elektrische Leitfähigkeit [KUBEL und STRÄHLE 1981]. Die unvollständig besetzten Bänder $33A_0$ und $33A_1$ sind von dem breiteren Band $34A_0$ (Bandbreite 0.78 eV) nur durch eine schmale Energielücke von 0.07 eV ($\hat{=}$ 848 K) getrennt. Selbst wenn die wenig signifikante Bänderüberschneidung der schmalen unvollständig besetzten Valenzbänder $33A_0$ und $33A_1$ mit ihrer metallischen Leitfähigkeitscharakteristik im Verlauf einer SCC/SCCC-Iteration mit kleineren Konvergenzparametern ε_{SCC} und ε_{SCCC} verschwinden sollte, ist wenigstens eine halbleitende

[1] Oktaedrisch koordinierte *Low-Spin*-Komplexverbindungen von Co(II) sind erst bei Ligandenfeldstärkeparametern (10 Dq) von ungefähr 15000 $cm{-}1$ ($\hat{=}$ 1.86 eV) zu erwarten [HABERDITZL 1979, 199.].

Charakteristik zu erwarten.

Der **Tabelle 15.9** ist zu entnehmen, daß die Kristallorbitale jedes der unvollständig besetzten Valenzbänder $33A_0$ und $33A_1$ ähnlich zusammengesetzt sind. $33A_0$ ist fast vollständig in den Dimethylglyoximat-Liganden lokalisiert, $33A_1$ fast vollständig in den Pyrazinbrücken : Die elektronische Konjugation entlang der Hauptachse jedes dieser beiden Valenzbänder ist unterbrochen. Bindungsordnungen und Atomvalenzen sind aus den **Abbildungen 15.13** und **15.14** abzulesen.

Um den Einfluß benachbarter Komplexmolekülstapel (**Abbildung 15.12**) auf den zunächst isoliert betrachteten eindimensionalen Kristall zu untersuchen, kann man als neue eindimensionale Modellstruktur zwei parallele Stapelanordnungen aus dem dreidimensionalen Kristallverband herausgreifen. Die **Abbildungen 15.16** und **15.18** zeigen die Einheitszellen zweier ausgewählter eindimensionaler Doppelstapel.

Abbildung 15.16 zeigt die Einheitszelle der parallelen Molekülstapel durch die Punkte $\left[[0,0,0]\right]$ bzw. $\left[[\frac{1}{2},0,0]\right]$ der monoklinen kristallographischen Elementarzelle von (d). Die Liniengruppensymmetrie dieses eindimensionalen Modells ist $\mathbf{L}2_1$. Die Atomkoordinaten, VOIP, Konfigurationen und Partialladungen der Repräsentanten aller Atomfamilien sind der **Tabelle 15.10** zu entnehmen. Die Einheitszelle des Doppelstapelmodells ist 7.28 Å lang und enthält 258 Valenzelektronen.

Die SCC/SCCC-Iteration ($N_{max} = 4$) konvergierte nach 14 Rechenzyklen. Die Graphik der **Abbildung 15.17** dokumentiert das Ergebnis. Wegen des großen Abstands der beiden Molekülstapel voneinander ist ihr gegenseitiger Einfluß gering. Das Zustandsdichtehistogramm aus **Abbildung 15.17** ist deshalb erwartungsgemäß demjenigen aus **Abbildung 15.15** sehr ähnlich. Die Entstehung von unmittelbar aneinandergrenzenden Energiebändern ist auf die Verdopplung der ursprünglichen Einheitszelle aus **Abbildung 15.13** zurückzuführen.

Wie **Abbildung 15.18** zeigt, sind die benachbarten Molekülstapel, die durch die Punkte $\left[[0,0,0]\right]$ bzw. $\left[[\frac{1}{2},0,1]\right]$ der kristallographischen Elementarzelle aus **Abbildung 15.12** gehen, stark miteinander verzahnt. Die Energiebandstruktur und das Zustandsdichtehistogramm (15 Iterationsschritte; $N_{max} = 4$) dieses eindimensionalen Doppelstapelmodells (**Abbildung 15.19**) der Li-

niengruppe $L2_1$ (Einheitszellenlänge 7.28 Å; 258 Valenzelektronen) unterscheiden sich von **Abbildung 15.17** sehr : Die Kristallorbitalenergien und das FERMI-Niveau sind gegenüber denjenigen des ersten Doppelstapelmodells verschoben; die energetische Reihenfolge der Energiebänder und die Breite der Energielücken haben sich geändert. Möglicherweise könnte die magnetische und nichtmetallische Charakteristik des Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II) mit einem zweidimensionalen Strukturmodell der miteinander verzahnten, sich überlappenden Molekülstapel erklärt werden.

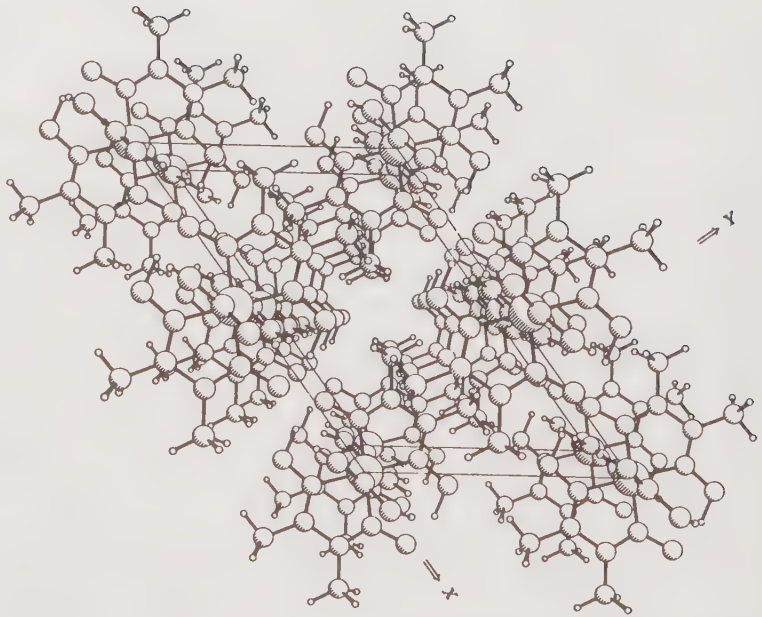

Abbildung 15.12 Monokline kristallographische Elementarzelle von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II) (Blickrichtung parallel zum Gittervektor $\vec{b}$; $a = 14.059$ Å, $b = 7.280$ Å, $c = 9.131$ Å, $\beta = 125.80°$)

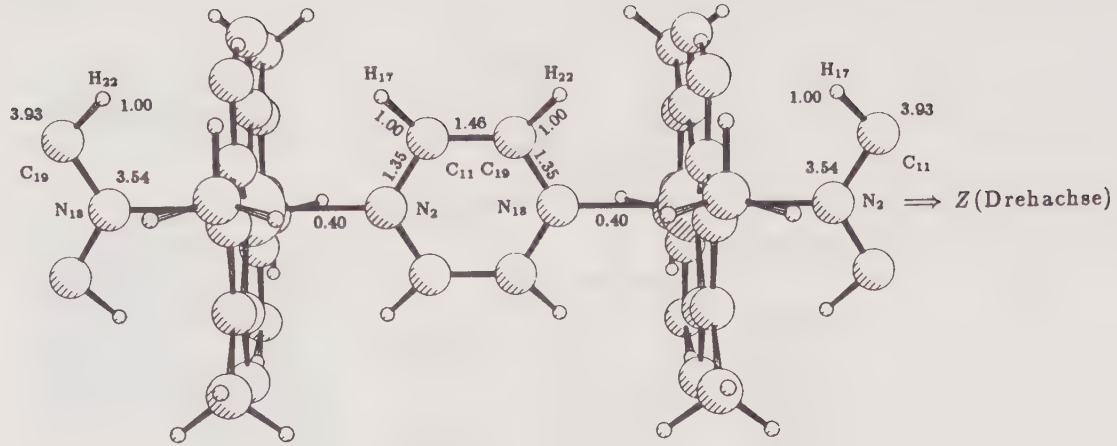

Abbildung 15.13 Zwei Einheitszellen eines eindimensionalen Kristalls von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II). Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen.

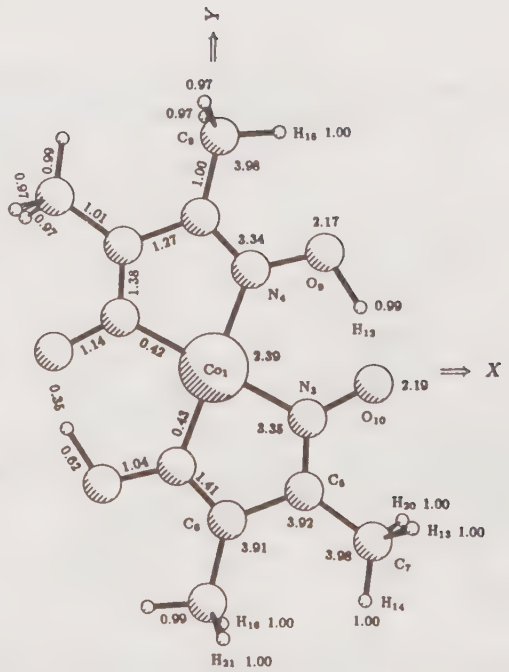

Abbildung 15.14 Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II).

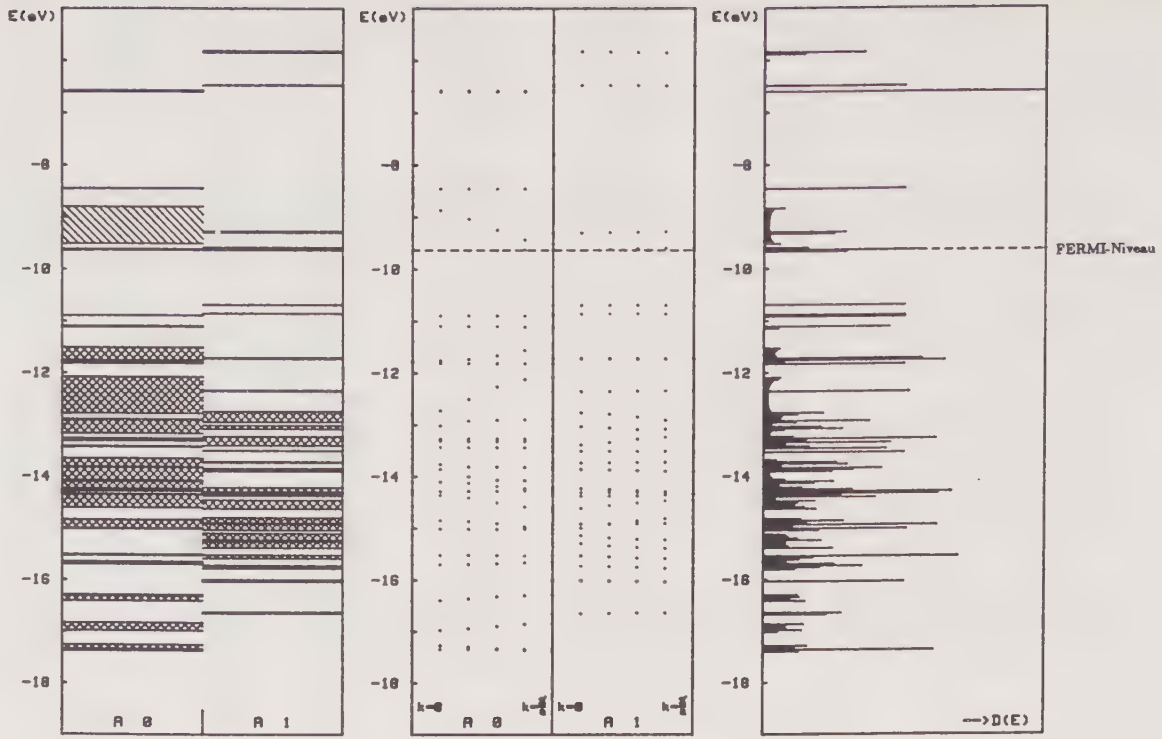

Abbildung 15.15 Energiebandstruktur und Zustandsdichtehistogramm von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II).

Tabelle 15.8 Atomkoordinaten X, Y und Z, Valenzorbital-Ionisationspotentiale V, Konfigurationen $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$ und Partialladungen q der Repräsentanten aller Atomfamilien von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II).

Atomfamilie	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	$V(d)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(s)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(p)$ ($10^3 cm^{-1}$)	Δ	Σ	Π	q (a.E.)
Co_1	0.000	0.000	0.000	-115.28257	-85.94459	-52.61951	8.26	0.11	0.02	0.61
N_2	0.000	0.000	2.242	0.00000	-195.01657	-100.73073	0.00	1.38	3.68	-0.06
N_3	1.662	-0.900	0.000	0.00000	-203.39249	-106.58149	0.00	1.42	3.76	-0.17
N_4	0.659	1.768	0.000	0.00000	-203.48770	-106.63239	0.00	1.42	3.75	-0.17
C_5	1.602	-2.203	0.000	0.00000	-173.72240	-95.13733	0.00	1.15	2.81	0.04
C_6	0.232	-2.717	0.000	0.00000	-174.62089	-95.88245	0.00	1.16	2.81	0.03
C_7	2.814	-3.087	0.000	0.00000	-160.91302	-84.31260	0.00	1.03	2.98	-0.01
C_8	0.121	4.179	0.000	0.00000	-160.53235	-83.99003	0.00	1.03	2.98	-0.01
O_9	1.975	2.079	0.000	0.00000	-222.93997	-94.68678	0.00	1.62	4.68	-0.31
O_{10}	2.837	-0.283	0.000	0.00000	-216.88582	-90.58274	0.00	1.68	4.67	-0.34
C_{11}	1.108	0.242	2.936	0.00000	-171.51709	-93.21964	0.00	1.13	2.78	0.09
H_{12}	2.599	1.089	0.000	0.00000	-135.97619	0.00000	0.00	0.89	0.00	0.11
H_{13}	3.424	-2.777	-0.808	0.00000	-116.41060	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{14}	2.671	-4.132	0.000	0.00000	-114.66655	0.00000	0.00	0.96	0.00	0.04
H_{15}	1.182	4.251	0.000	0.00000	-115.61269	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{16}	0.144	-4.673	0.881	0.00000	-116.02651	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{17}	1.779	0.615	2.213	0.00000	-117.95086	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07
N_{18}	0.000	0.000	-2.242	0.00000	-195.01657	-100.73073	0.00	1.38	3.68	-0.06
C_{19}	1.108	0.242	-2.936	0.00000	-171.51709	-93.21964	0.00	1.13	2.78	0.09
H_{20}	3.424	-2.777	0.808	0.00000	-116.41060	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{21}	0.144	-4.673	-0.881	0.00000	-116.02651	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{22}	1.779	0.615	-2.213	0.00000	-117.95086	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07

Tabelle 15.9 Prozentuale Zusammensetzung (13.1) von je zwei Kristallorbitalen der höchsten besetzten Bänder $33A_0$ und $33A_1$ und der niedrigsten unbesetzten Bänder $34A_0$ und $34A_1$ von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II).

$33A_0$
$k = 0.0$: 21% $O_{10}p_z$, 19% N_3p_z, 18% N_4p_z, 17% C_6p_z, 12% C_5p_z, 10% O_9p_z, 1% $H_{21}s$, 1% $H_{16}s$
$k = 1.0$: 21% $O_{10}p_z$, 19% N_4p_z, 19% N_3p_z, 17% C_6p_z, 11% C_5p_z, 10% O_9p_z, 1% $N_{18}p_z$, 1% C_7p_z
$34A_0$
$k = 0.0$: 31% $Co_1d_{z^2}$, 21% $N_{18}p_z$, 21% N_2p_z, 6% N_4p_y, 4% N_3p_x, 2% O_9p_y, 2% $C_{19}p_z$, 2% $C_{11}p_z$
$k = 1.0$: 37% $Co_1d_{z^2}$, 15% N_2p_z, 15% $N_{18}p_z$, 9% N_4p_y, 6% N_3p_x, 3% $O_{10}p_x$, 3% N_3p_y, 2% O_9p_y
$33A_1$
$k = 0.0$: 29% N_2p_y, 29% $N_{18}p_y$, 17% $C_{11}p_y$, 17% $C_{19}p_y$, 2% $C_{11}p_x$, 2% $C_{19}p_x$, 1% N_2p_x, 1% $N_{18}p_x$
$k = 1.0$: 27% N_2p_y, 27% $N_{18}p_y$, 15% $C_{11}p_y$, 15% $C_{19}p_y$, 2% $C_{11}p_x$, 2% $O_{10}p_x$, 2% N_4p_x, 2% $C_{19}p_x$
$34A_1$
$k = 0.0$: 22% N_4p_z, 21% N_3p_z, 17% $O_{10}p_z$, 14% C_6p_z, 10% C_5p_z, 9% O_9p_z, 4% Co_1d_{yz}
$k = 1.0$: 20% N_4p_z, 19% N_3p_z, 15% $O_{10}p_z$, 13% C_6p_z, 9% C_5p_z, 8% O_9p_z, 5% Co_1d_{yz}, 3% $N_{18}p_y$

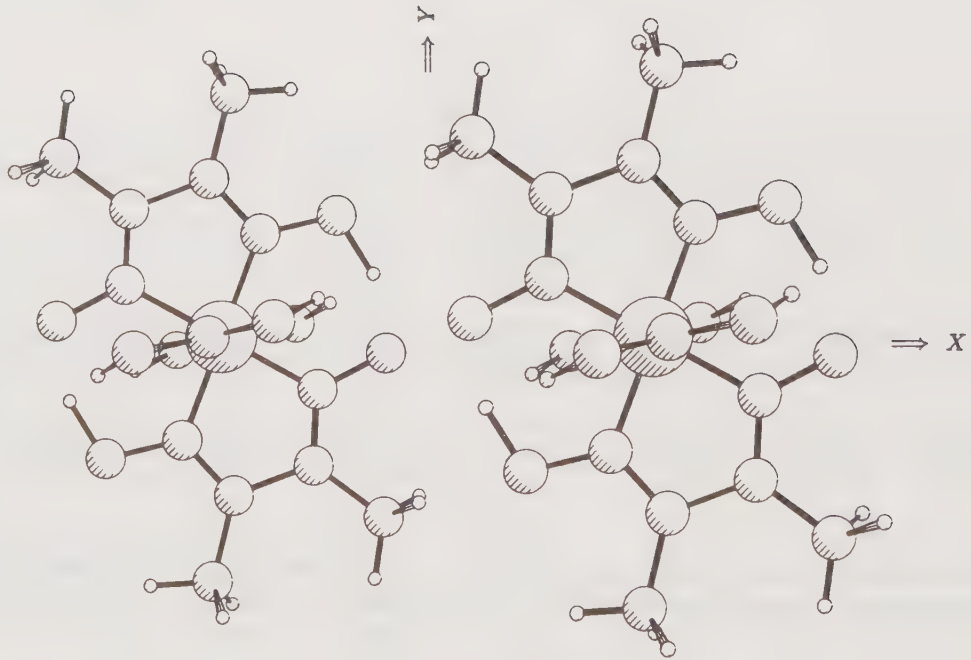

Abbildung 15.16 Einheitszelle eines eindimensionalen Doppelstapelmodells von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II) (durch die Punkte $\left[[0,0,0]\right]$ bzw. $\left[[\frac{1}{2},0,0]\right]$) der kristallographischen Elementarzelle).

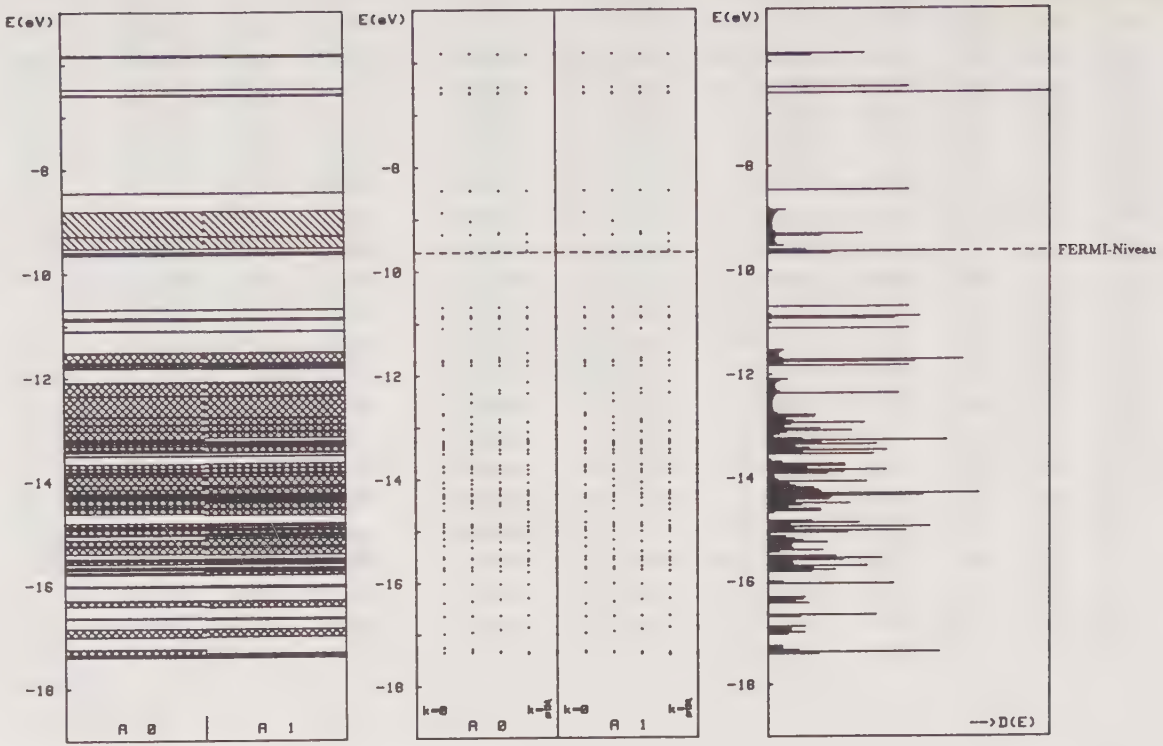

Abbildung 15.17 Energiebandstruktur und Zustandsdichtehistogramm des eindimensionalen Doppelstapelmodells aus **Abbildung 15.16**

Tabelle 15.10 Atomkoordinaten X, Y und Z, Valenzorbital-Ionisationspotentiale V, Konfigurationen $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$ und Partialladungen q der Repräsentanten aller Atomfamilien des eindimensionalen Doppelstapelmodells aus **Abbildung 15.16**.

Atom-familie	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	$V(d)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(s)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(p)$ ($10^3 cm^{-1}$)	Δ	Σ	Π	q (a.E.)
Co_1	-3.515	0.000	0.000	-115.27901	-85.94541	-52.62351	8.26	0.11	0.02	0.61
N_2	-3.515	0.000	2.242	0.00000	-195.10421	-100.79585	0.00	1.38	3.76	-0.13
N_3	-1.853	-0.900	0.000	0.00000	-203.35533	-106.55471	0.00	1.42	3.73	-0.15
N_4	-2.856	1.768	0.000	0.00000	-203.44582	-106.60204	0.00	1.42	3.73	-0.15
C_5	-1.912	-2.203	0.000	0.00000	-173.68690	-95.10932	0.00	1.15	2.80	0.05
C_6	-3.283	-2.717	0.000	0.00000	-174.58603	-95.85472	0.00	1.16	2.79	0.05
C_7	-0.701	-3.087	0.000	0.00000	-160.81920	-84.23858	0.00	1.03	2.98	-0.01
C_8	-3.394	4.179	0.000	0.00000	-160.52824	-83.98684	0.00	1.03	2.98	-0.01
O_9	-1.540	2.079	0.000	0.00000	-222.91324	-94.66594	0.00	1.62	4.67	-0.29
O_{10}	-0.678	-0.283	0.000	0.00000	-216.86776	-90.56974	0.00	1.68	4.64	-0.32
C_{11}	-2.407	0.242	2.936	0.00000	-171.50704	-93.21246	0.00	1.13	2.81	0.07
H_{12}	-0.916	1.089	0.000	0.00000	-136.01051	0.00000	0.00	0.89	0.00	0.11
H_{13}	-0.091	-2.777	-0.808	0.00000	-116.48752	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{14}	-0.843	-4.132	0.000	0.00000	-114.65429	0.00000	0.00	0.96	0.00	0.04
H_{15}	-2.333	4.251	0.000	0.00000	-115.61511	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{16}	-3.370	-4.673	0.881	0.00000	-116.02522	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{17}	-1.736	0.615	2.213	0.00000	-118.08384	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07
N_{18}	-3.515	0.000	-2.242	0.00000	-195.10421	-100.79585	0.00	1.38	3.76	-0.13
C_{19}	-2.407	0.242	-2.936	0.00000	-171.50704	-93.21246	0.00	1.13	2.81	0.07
H_{20}	-0.091	-2.777	0.808	0.00000	-116.48752	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{21}	-3.370	-4.673	-0.881	0.00000	-116.02522	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05

H 22	-1.736	0.615	-2.213	0.00000	-118.08384	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07
N 23	-5.177	0.900	0.000	0.00000	-203.34518	-106.54692	0.00	1.42	3.73	-0.15
N 24	-4.174	-1.768	0.000	0.00000	-203.44641	-106.60224	0.00	1.42	3.73	-0.15
C 25	-5.117	2.203	0.000	0.00000	-173.68969	-95.11135	0.00	1.15	2.80	0.05
C 26	-3.747	2.717	0.000	0.00000	-174.58583	-95.85448	0.00	1.16	2.79	0.05
C 27	-6.329	3.087	0.000	0.00000	-160.91015	-84.31033	0.00	1.03	2.98	-0.01
C 28	-3.635	-4.179	0.000	0.00000	-160.52964	-83.98790	0.00	1.03	2.98	-0.01
O 29	-5.489	-2.079	0.000	0.00000	-222.91402	-94.66672	0.00	1.62	4.67	-0.29
O 30	-6.352	0.283	0.000	0.00000	-216.84767	-90.55343	0.00	1.68	4.64	-0.32
C 31	-4.623	-0.242	2.936	0.00000	-171.55269	-93.24823	0.00	1.12	2.81	0.07
H 32	-6.114	-1.089	0.000	0.00000	-135.97063	0.00000	0.00	0.89	0.00	0.11
H 33	-6.939	2.777	-0.808	0.00000	-116.40913	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H 34	-6.186	4.132	0.000	0.00000	-114.66683	0.00000	0.00	0.96	0.00	0.04
H 35	-4.697	-4.251	0.000	0.00000	-115.61310	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H 36	-3.659	4.673	0.881	0.00000	-116.02501	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H 37	-5.294	-0.615	2.213	0.00000	-117.95007	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07
C 38	-4.623	-0.242	-2.936	0.00000	-171.55269	-93.24823	0.00	1.12	2.81	0.07
H 39	-6.939	2.777	0.808	0.00000	-116.40913	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H 40	-3.659	4.673	-0.881	0.00000	-116.02501	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H 41	-5.294	-0.615	-2.213	0.00000	-117.95007	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07

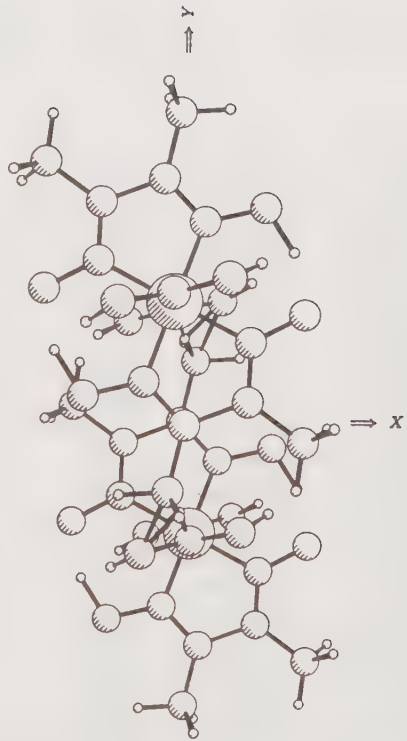

Abbildung 15.18 Einheitszelle eines eindimensionalen Doppelstapelmodells von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II) (durch die Punkte $\left[[0,0,0]\right]$ bzw. $\left[[\frac{1}{2},0,1]\right]$ der kristallographischen Elementarzelle)

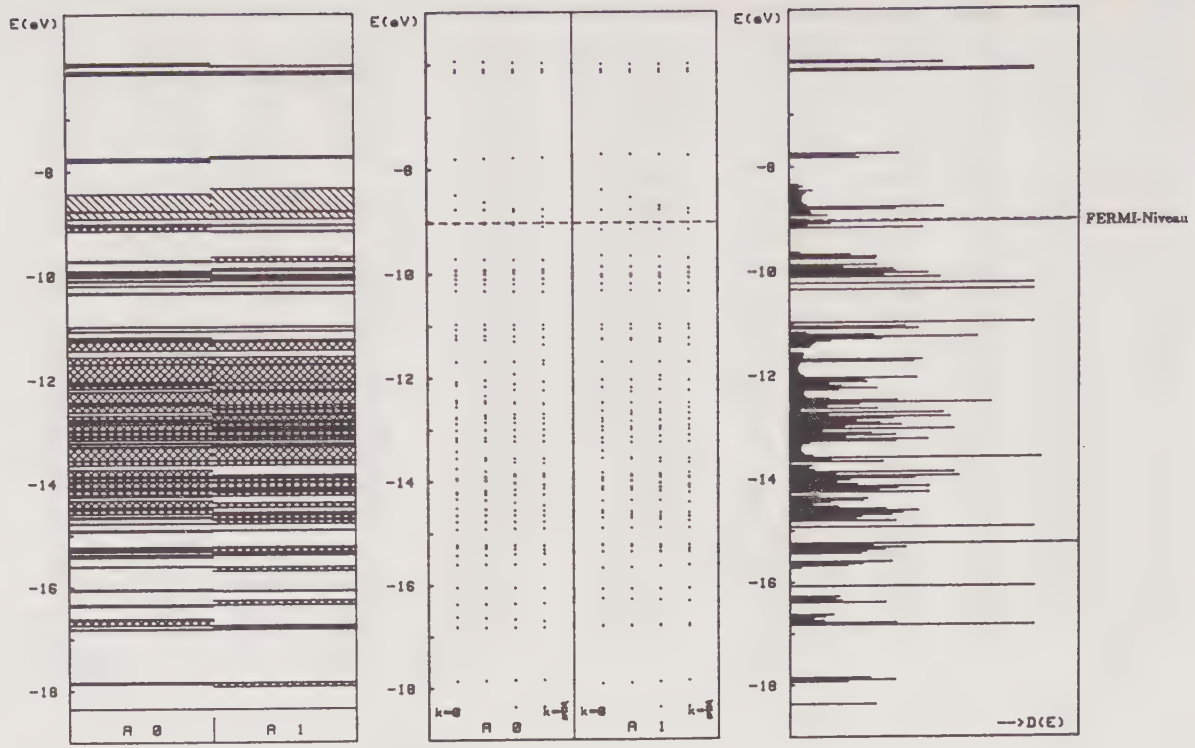

Abbildung 15.19 Energiebandstruktur und Zustandsdichtehistogramm des eindimensionalen Doppelstapelmodells aus **Abbildung 15.18**

Tabelle 15.11 Atomkoordinaten X, Y und Z, Valenzorbital-Ionisationspotentiale V, Konfigurationen $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$ und Partialladungen q der Repräsentanten aller Atomfamilien des eindimensionalen Doppelstapelmodells aus **Abbildung 15.18**.

Atom-familie	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	$V(d)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(s)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(p)$ ($10^3 cm^{-1}$)	Δ	Σ	Π	q (a.E.)
Co_1	0.188	-2.671	0.000	-107.77526	-82.87404	-49.24075	8.37	0.08	-0.06	0.61
N_2	0.188	-2.671	2.242	0.00000	-192.21396	-99.35870	0.00	1.26	3.97	-0.23
N_3	1.850	-3.571	0.000	0.00000	-193.70585	-99.60861	0.00	1.42	3.76	-0.18
N_4	0.847	-0.903	0.000	0.00000	-188.92656	-96.22054	0.00	1.40	3.81	-0.21
C_5	1.791	-4.874	0.000	0.00000	-167.30460	-89.71311	0.00	1.15	2.82	0.03
C_6	0.420	-5.388	0.000	0.00000	-167.81486	-90.13268	0.00	1.16	2.81	0.04
C_7	3.002	-5.757	0.000	0.00000	-159.29002	-82.80638	0.00	1.04	2.99	-0.03
C_8	0.309	1.508	0.000	0.00000	-187.05276	-105.24437	0.00	1.02	2.87	0.12
O_9	2.163	-0.592	0.000	0.00000	-214.42516	-88.03100	0.00	1.63	4.73	-0.36
O_{10}	3.025	-2.954	0.000	0.00000	-208.92253	-84.39224	0.00	1.68	4.65	-0.34
C_{11}	1.296	-2.428	2.936	0.00000	-168.42449	-90.29262	0.00	1.08	2.89	0.03
H_{12}	2.787	-1.582	0.000	0.00000	-133.18288	0.00000	0.00	0.92	0.00	0.08
H_{13}	3.612	-5.448	-0.808	0.00000	-115.37988	0.00000	0.00	0.96	0.00	0.04
H_{14}	2.859	-6.803	0.000	0.00000	-114.05647	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
H_{15}	1.370	1.580	0.000	0.00000	-139.47606	0.00000	0.00	0.83	0.00	0.17
H_{16}	0.333	-7.344	0.881	0.00000	-115.04195	0.00000	0.00	0.96	0.00	0.04
H_{17}	1.967	-2.056	2.213	0.00000	-118.74593	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07
N_{18}	0.188	-2.671	-2.242	0.00000	-192.21396	-99.35870	0.00	1.26	3.97	-0.23
C_{19}	1.296	-2.428	-2.936	0.00000	-168.42449	-90.29262	0.00	1.08	2.89	0.03
H_{20}	3.612	-5.448	0.808	0.00000	-115.37988	0.00000	0.00	0.96	0.00	0.04
H_{21}	0.333	-7.344	-0.881	0.00000	-115.04195	0.00000	0.00	0.96	0.00	0.04

H 22	1.967	-2.056	-2.213	0.00000	-118.74593	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07
N 23	-1.474	-1.770	0.000	0.00000	-193.21500	-99.22496	0.00	1.42	3.77	-0.19
N 24	-0.471	-4.438	0.000	0.00000	-193.52907	-99.45046	0.00	1.42	3.76	-0.18
C 25	-1.414	-0.467	0.000	0.00000	-168.00527	-90.32984	0.00	1.16	2.82	0.02
C 26	-0.044	0.047	0.000	0.00000	-170.97561	-92.40573	0.00	1.11	2.85	0.04
C 27	-2.626	0.416	0.000	0.00000	-153.42689	-78.15001	0.00	1.01	3.07	-0.09
C 28	0.067	-6.850	0.000	0.00000	-158.89691	-82.47648	0.00	1.03	3.00	-0.03
O 29	-1.786	-4.749	0.000	0.00000	-216.19885	-89.36992	0.00	1.63	4.71	-0.34
O 30	-2.649	-2.388	0.000	0.00000	-207.37752	-83.18399	0.00	1.68	4.68	-0.36
C 31	-0.920	-2.913	2.936	0.00000	-184.98784	-103.68707	0.00	1.07	2.79	0.14
H 32	-2.411	-3.759	0.000	0.00000	-133.35609	0.00000	0.00	0.92	0.00	0.08
H 33	-3.236	0.107	-0.808	0.00000	-113.93041	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02
H 34	-2.483	1.462	0.000	0.00000	-125.55702	0.00000	0.00	0.90	0.00	0.10
H 35	-0.994	-6.922	0.000	0.00000	-114.94782	0.00000	0.00	0.96	0.00	0.04
H 36	0.044	2.002	0.881	0.00000	-157.72074	0.00000	0.00	0.73	0.00	0.27
H 37	-1.591	-3.285	2.213	0.00000	-123.17217	0.00000	0.00	0.90	0.00	0.10
C 38	-0.920	-2.913	-2.936	0.00000	-184.98784	-103.68707	0.00	1.07	2.79	0.14
H 39	-3.236	0.107	0.808	0.00000	-113.93041	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02
H 40	0.044	2.002	-0.881	0.00000	-157.72074	0.00000	0.00	0.73	0.00	0.27
H 41	-1.591	-3.285	-2.213	0.00000	-123.17217	0.00000	0.00	0.90	0.00	0.10

15.5. Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-eisen(II) (e)

Die Geometrie des eindimensionalen Modells dieser Verbindung unterscheidet sich von dem der analogen Kobaltverbindung nur durch den kürzeren Eisen-Stickstoff-Abstand [KUBEL und STRÄHLE 1983] :

$$Fe_1 - N_2 = Fe_1 - N_{1s} = 2.000 \text{ Å}$$

Die 128 Valenzelektronen jeder 6.80 Å langen Einheitszelle besetzen alle Kristallorbitale bis zum FERMI-Niveau der Energie -10.22 eV doppelt ($N_{max} = 4$; Konvergenz nach 12 Iterationsschritten). Die Energielücke zwischen dem höchsten besetzten Valenzband $32A_1$ und dem niedrigsten unbesetzten Leitfähigkeitsband $33A_1$ beträgt 1.02 eV. Eine diamagnetisch-nichtmetallische Charakteristik ist das Ergebnis, in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten für elektrische Leitfähigkeit und magnetisches Moment ($\sigma_{RT} = 4 \cdot 10^{-9} \frac{1}{\Omega \cdot cm}$) [KUBEL und STRÄHLE 1981].

Wie in zwei vorangegangenen Beispielen ist die Population II der 4*p*-Orbitale des Eisens geringfügig negativ.

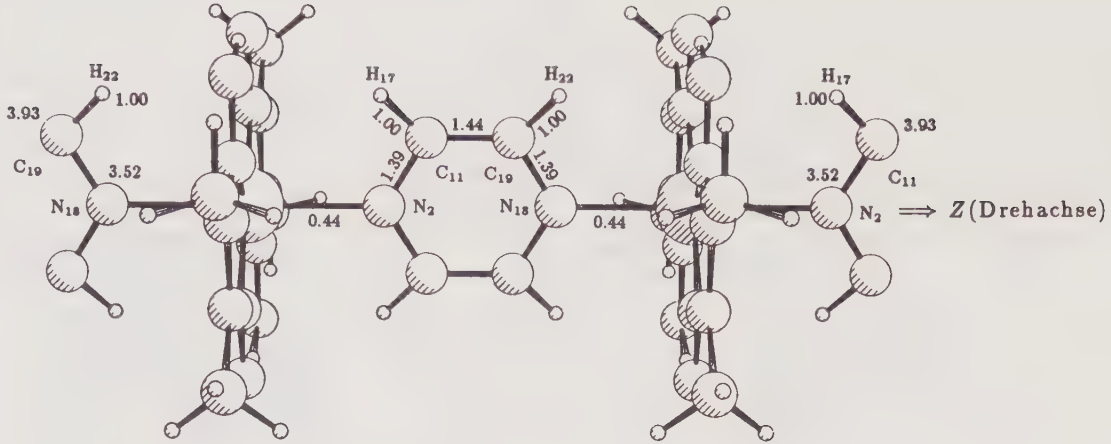

Abbildung 15.20 Zwei Einheitszellen eines eindimensionalen Kristalls von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-eisen(II). Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen.

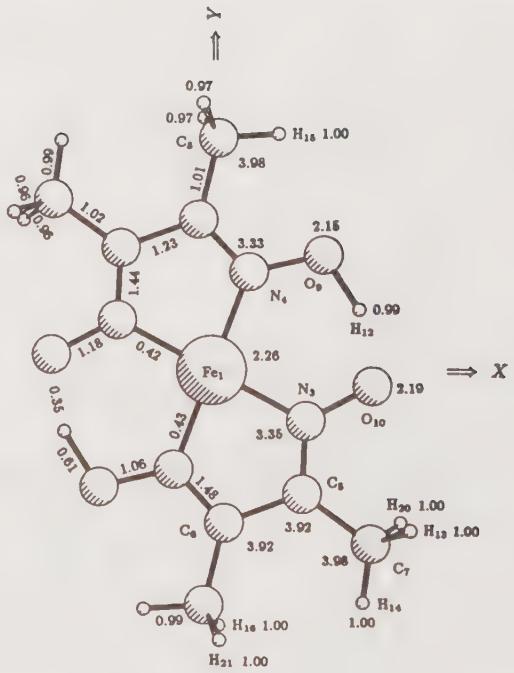

Abbildung 15.21 Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-eisen(II).

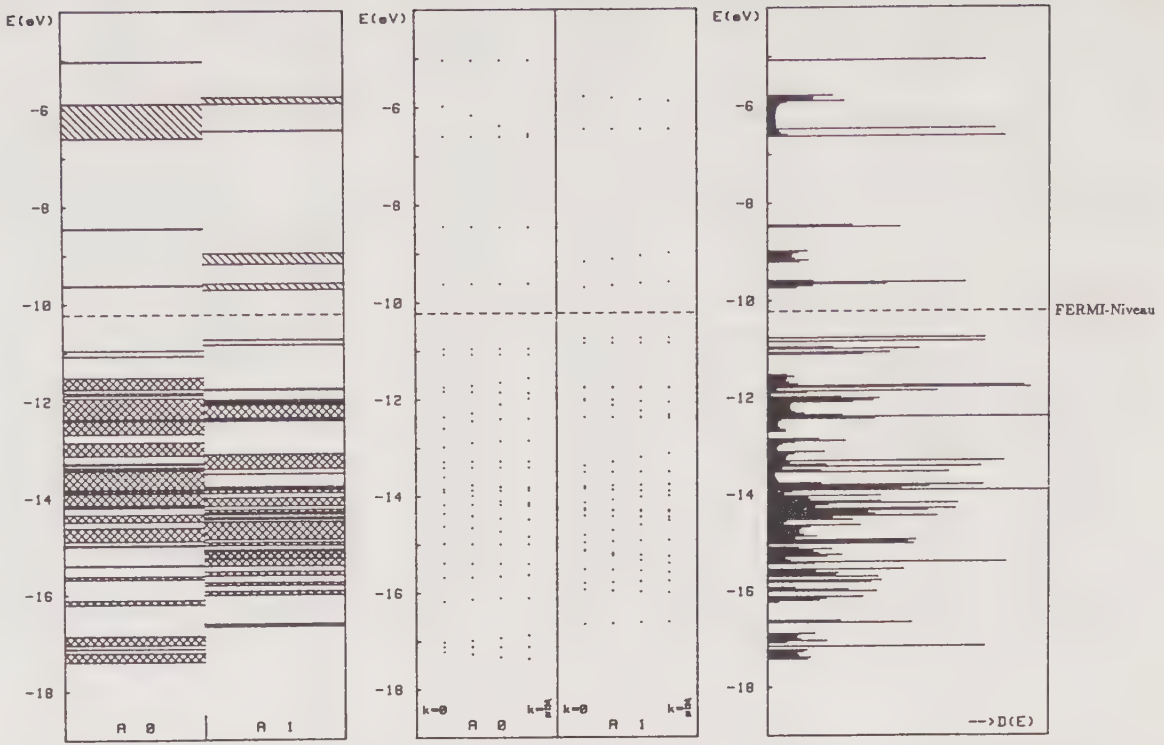

Abbildung 15.22 Energiebandstruktur und Zustandsdichtehistogramm von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-eisen(II).

Tabelle 15.12 Atomkoordinaten X, Y und Z, Valenzorbital-Ionisationspotentiale V, Konfigurationen $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$ und Partialladungen q der Repräsentanten aller Atomfamilien von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-eisen(II).

Atom-familie	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	$V(d)$ $(10^3 cm^{-1})$	$V(s)$ $(10^3 cm^{-1})$	$V(p)$ $(10^3 cm^{-1})$	Δ	Σ	Π	q (a.E.)
Fe_1	0.000	0.000	0.000	-104.62687	-80.59205	-50.61472	7.50	0.01	-0.17	0.66
N_2	0.000	0.000	2.000	0.00000	-198.31828	-102.78077	0.00	1.39	3.73	-0.12
N_3	1.662	-0.900	0.000	0.00000	-203.87465	-106.67405	0.00	1.43	3.74	-0.17
N_4	0.659	1.768	0.000	0.00000	-204.11882	-106.83571	0.00	1.43	3.74	-0.17
C_5	1.602	-2.203	0.000	0.00000	-173.63343	-95.57349	0.00	1.15	2.81	0.04
C_6	0.232	-2.717	0.000	0.00000	-174.47232	-96.26932	0.00	1.16	2.78	0.06
C_7	2.814	-3.087	0.000	0.00000	-159.98901	-84.12925	0.00	1.03	2.98	-0.01
C_8	0.121	4.179	0.000	0.00000	-159.60128	-83.80465	0.00	1.02	2.99	-0.01
O_9	1.975	2.079	0.000	0.00000	-223.65277	-95.75878	0.00	1.63	4.71	-0.33
O_{10}	2.837	-0.283	0.000	0.00000	-216.79544	-90.98354	0.00	1.68	4.66	-0.34
C_{11}	1.108	0.242	2.694	0.00000	-170.65191	-93.04539	0.00	1.13	2.77	0.10
H_{12}	2.599	1.089	0.000	0.00000	-136.00639	0.00000	0.00	0.88	0.00	0.12
H_{13}	3.424	-2.777	-0.808	0.00000	-115.93866	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{14}	2.671	-4.132	0.000	0.00000	-114.20890	0.00000	0.00	0.96	0.00	0.04
H_{15}	1.182	4.251	0.000	0.00000	-115.11173	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{16}	0.144	-4.673	0.881	0.00000	-115.57176	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{17}	1.779	0.615	1.971	0.00000	-116.82601	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07
N_{18}	0.000	0.000	-2.000	0.00000	-198.31828	-102.78077	0.00	1.39	3.73	-0.12
C_{19}	1.108	0.242	-2.694	0.00000	-170.65191	-93.04539	0.00	1.13	2.77	0.10
H_{20}	3.424	-2.777	0.808	0.00000	-115.93866	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{21}	0.144	-4.673	-0.881	0.00000	-115.57176	0.00000	0.00	0.95	0.00	0.05
H_{22}	1.779	0.615	-1.971	0.00000	-116.82601	0.00000	0.00	0.93	0.00	0.07

Tabelle 15.13 Prozentuale Zusammensetzung (13.1) von je zwei Kristallorbitalen der höchsten besetzten Bänder $31A_1$ und $32A_1$ und der niedrigsten unbesetzten Bänder $33A_0$ und $33A_1$ von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-eisen(II).

$33A_0$
$k = 0.0$: 20% $O_{10}p_z$, 19% N_4p_z, 19% N_3p_z, 17% C_6p_z, 11% C_5p_z, 9% O_9p_z, 1% $H_{21}s$, 1% $H_{16}s$
$k = 1.0$: 20% $O_{10}p_z$, 20% N_3p_z, 19% N_4p_z, 17% C_6p_z, 11% C_5p_z, 9% O_9p_z, 1% $N_{18}p_z$, 1% $H_{16}s$
$31A_1$
$k = 0.0$: 46% $O_{10}p_z$, 18% O_9p_z, 11% C_5p_z, 9% N_4p_z, 5% Fe_1d_{xz}, 3% Fe_1d_{yz}, 3% N_3p_z, 2% C_6p_z
$k = 1.0$: 43% $O_{10}p_z$, 19% O_9p_z, 12% C_5p_z, 9% N_4p_z, 7% Fe_1d_{xz}, 3% N_3p_z, 2% Fe_1d_{yz}, 2% C_6p_z
$32A_1$
$k = 0.0$: 47% $O_{10}p_y$, 20% $O_{10}p_x$, 17% O_9p_y, 5% N_3p_x, 4% N_3p_y, 2% O_9p_x, 1% C_7p_x, 1% C_5p_y
$k = 1.0$: 47% $O_{10}p_y$, 20% $O_{10}p_x$, 17% O_9p_y, 5% N_3p_x, 4% N_3p_y, 2% O_9p_x, 1% C_7p_x, 1% C_5p_y
$33A_1$
$k = 0.0$: 28% N_2p_y, 28% $N_{18}p_y$, 18% $C_{11}p_y$, 18% $C_{19}p_y$, 2% $C_{11}p_x$, 2% $C_{19}p_x$, 1% N_2p_x, 1% $N_{18}p_x$
$k = 1.0$: 18% $N_{18}p_y$, 18% N_2p_y, 10% $C_{11}p_y$, 10% $C_{19}p_y$, 8% $O_{10}p_x$, 8% N_4p_x, 8% N_3p_x, 6% C_6p_x

Unter der Annahme eines gleichförmigen nichtalternierenden Eisen-Eisen-Abstands von 3.17 Å wurde eine idealisierte eindimensionale Modellstruktur der Liniengruppe $L6_3$ festgelegt (**Abbildungen 15.23** und **15.24** ; **Tabelle 15.14**). Die SCC/SCCC-Iteration ($N_{max} = 5$; Konvergenz nach 7 Iterationsschritten) ergab folgendes Resultat :

Bei Doppelbesetzung der energieärmsten Kristallorbitale beträgt die Energie des FERMI-Niveaus -9.70 eV (**Abbildung 15.25**). In diesem Bereich überschneiden sich sechs Valenzbänder : $19A_0$, $19A_1$, $19A_{-1}$, $19A_2$, $19A_{-2}$ und $19A_3$. Ihre Kristallorbitale sind mit nur zehn Elektronen pro Wellenzahl k zu besetzen. Wegen ihrer geringen Gesamtbandbreite von 0.66 eV ist die Orbitalbesetzung mit magnetisch-nichtmetallischer Leitfähigkeitscharakteristik und dem FERMI-Niveau bei -9.04 eV wahrscheinlicher[1]. Die Gesamtenergie beträgt in diesem Fall −3595.80 eV und es ist ein Paramagnetismus von zwei Elektronen pro Einheitszelle ($\hat{=}$ 2.83 B.M.) zu erwarten. Die Energielücke zwischen dem $19A_3$- und den entarteten $20A_1$- und $20A_{-1}$-Bändern ist 1.11 eV groß ; als intermetallische Bindungsordnung der Eisenatome wurde 0.48 errechnet.

An pulverisierten Substanzproben wurde eine Raumtemperatur-Leitfähigkeit von $10^{-6}\frac{1}{\Omega \cdot cm}$ gemessen sowie ein effektives magnetisches Moment von 5.2 B.M. ($\hat{=}$ 4.3 ungepaarten Elektronen) [BERGER und STRÄHLE 1984].

---

[1] Der oktaedrisch (sechsfach) koordinierte *High-Spin*-Komplex $[FeF_6]^{3-}$ durchbricht die Besetzungsvorschrift der HUNDschen Regel bei einem Ligandenfeldstärkeparameter (10 Dq) von 13900 cm^{-1} ($\hat{=}$ 1.72 eV) [SCHLÄFER und GLIEMANN 1967, 134.].

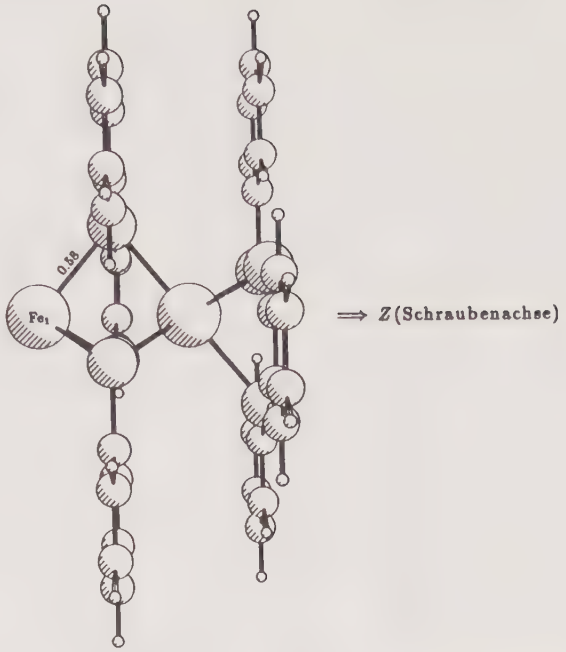

Abbildung 15.23 Einheitszelle eines eindimensionalen Kristalls von Tris(thiophenolato)-eisen(III). Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen.

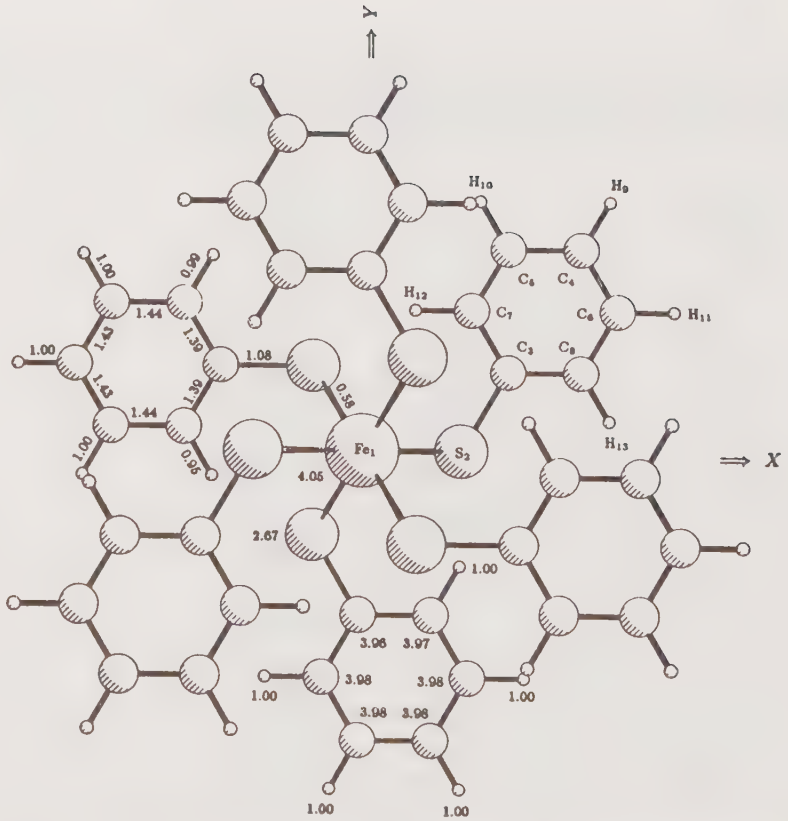

Abbildung 15.24 Atomfamilienbezeichnungen, -valenzen und Bindungsordnungen von Tris(thiophenolato)-eisen(III).

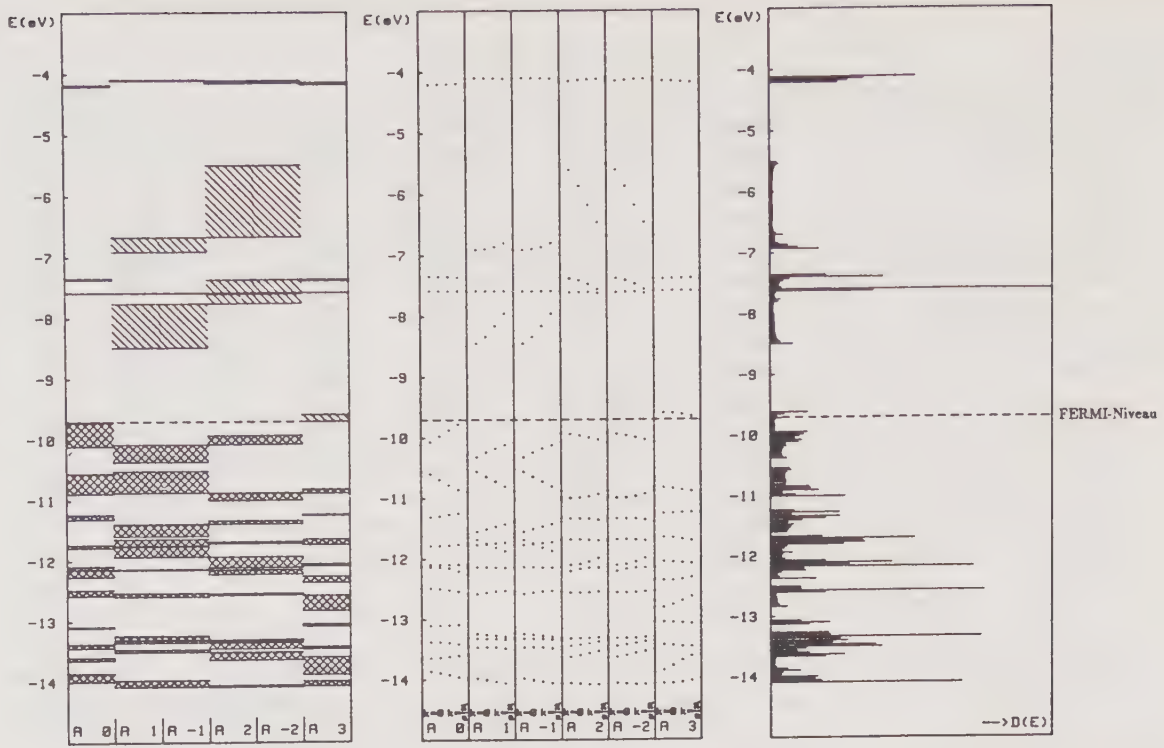

Abbildung 15.25 Energiebandstruktur und Zustandsdichtehistogramm von Tris(thiophenolato)-eisen(III).

Tabelle 15.14 Atomkoordinaten X, Y und Z, Valenzorbital-Ionisationspotentiale V, Konfigurationen $d^{\Delta}s^{\Sigma}p^{\Pi}$ und Partialladungen q der Repräsentanten aller Atomfamilien von Tris(thiophenolato)-eisen(III).

Atom-familie	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	$V(d)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(s)$ ($10^3 cm^{-1}$)	$V(p)$ ($10^3 cm^{-1}$)	Δ	Σ	Π	q (a.E.)
Fe_1	0.000	0.000	0.000	-86.40716	-68.19853	-38.39788	7.10	0.27	0.34	0.29
S_2	1.893	0.000	1.585	0.00000	-164.64942	-92.05801	0.00	1.55	4.42	0.03
C_3	2.779	1.535	1.585	0.00000	-160.80772	-86.75134	0.00	1.17	2.85	-0.01
C_4	4.172	3.947	1.585	0.00000	-158.18884	-84.56779	0.00	1.12	2.92	-0.04
C_5	2.779	3.947	1.585	0.00000	-158.27758	-84.65170	0.00	1.13	2.92	-0.05
C_6	4.869	2.741	1.585	0.00000	-158.51588	-84.83464	0.00	1.13	2.91	-0.04
C_7	2.083	2.741	1.585	0.00000	-156.12045	-82.94864	0.00	1.12	2.94	-0.06
C_8	4.172	1.535	1.585	0.00000	-158.23282	-84.59948	0.00	1.12	2.91	-0.04
H_9	4.712	4.883	1.585	0.00000	-111.49673	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02
H_{10}	2.239	4.883	1.585	0.00000	-111.58130	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02
H_{11}	5.949	2.741	1.585	0.00000	-111.58836	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02
H_{12}	1.003	2.741	1.585	0.00000	-112.46388	0.00000	0.00	0.97	0.00	0.03
H_{13}	4.712	0.599	1.585	0.00000	-111.58504	0.00000	0.00	0.98	0.00	0.02

Tabelle 15.15 Prozentuale Zusammensetzung (13.1) von je zwei Kristallorbitalen der höchsten besetzten Bänder $19A_0$, $19A_1$, $19A_{-1}$, $19A_2$ und $19A_{-2}$ und des niedrigsten unbesetzten Bands $19A_3$ von Tris(thiophenolato)-eisen(III).

$19A_0$
$k = 0.0$: 42% $Fe_1 d_{z^2}$, 29% $S_2 p_x$, 16% $S_2 p_y$, 4% $C_7 p_x$, 2% $C_8 p_x$, 1% $C_3 p_y$, 1% $C_3 p_x$, 1% $C_7 p_y$
$k = 1.0$: 56% $Fe_1 d_{z^2}$, 16% $S_2 p_z$, 13% $S_2 p_x$, 4% $S_2 p_y$, 3% $C_4 p_z$, 3% $C_8 p_z$, 2% $C_7 p_z$, 1% $C_8 p_x$
$19A_1$
$k = 0.0$: 57% $S_2 p_x$, 25% $S_2 p_y$, 4% $C_7 p_x$, 3% $C_8 p_x$, 2% $C_7 p_y$, 2% $C_3 p_x$, 1% $C_5 p_y$, 1% $C_5 p_x$
$k = 1.0$: 41% $Fe_1 d_{x^2-y^2}$, 17% $Fe_1 d_{xz}$, 14% $S_2 p_y$, 12% $S_2 p_x$, 6% $S_2 p_z$, 2% $C_3 p_y$, 2% $C_7 p_x$, 1% $C_7 p_y$
$19A_{-1}$
$k = 0.0$: 57% $S_2 p_x$, 25% $S_2 p_y$, 4% $C_7 p_x$, 3% $C_8 p_x$, 2% $C_7 p_y$, 2% $C_3 p_x$, 1% $C_5 p_y$, 1% $C_5 p_x$
$k = 1.0$: 41% $Fe_1 d_{x^2-y^2}$, 17% $Fe_1 d_{xz}$, 14% $S_2 p_y$, 12% $S_2 p_x$, 6% $S_2 p_z$, 2% $C_3 p_y$, 2% $C_7 p_x$, 1% $C_7 p_y$
$19A_2$
$k = 0.0$: 48% $Fe_1 d_{x^2-y^2}$, 21% $S_2 p_y$, 12% $Fe_1 d_{xz}$, 7% $S_2 p_x$, 4% $C_3 p_y$, 3% $C_7 p_x$, 2% $C_7 p_y$, 1% $S_2 s$
$k = 1.0$: 41% $Fe_1 d_{x^2-y^2}$, 17% $Fe_1 d_{xz}$, 14% $S_2 p_y$, 12% $S_2 p_x$, 6% $S_2 p_z$, 2% $C_3 p_y$, 2% $C_7 p_x$, 1% $C_7 p_y$
$19A_{-2}$
$k = 0.0$: 48% $Fe_1 d_{x^2-y^2}$, 21% $S_2 p_y$, 12% $Fe_1 d_{xz}$, 7% $S_2 p_x$, 4% $C_3 p_y$, 3% $C_7 p_x$, 2% $C_7 p_y$, 1% $S_2 s$
$k = 1.0$: 41% $Fe_1 d_{x^2-y^2}$, 17% $Fe_1 d_{xz}$, 14% $S_2 p_y$, 12% $S_2 p_x$, 6% $S_2 p_z$, 2% $C_3 p_y$, 2% $C_7 p_x$, 1% $C_7 p_y$
$19A_3$
$k = 0.0$: 81% $Fe_1 d_{z^2}$, 12% $S_2 p_z$, 2% $C_7 p_z$, 2% $C_4 p_z$, 2% $C_8 p_z$
$k = 1.0$: 56% $Fe_1 d_{z^2}$, 16% $S_2 p_z$, 13% $S_2 p_x$, 4% $S_2 p_y$, 3% $C_4 p_z$, 3% $C_8 p_z$, 2% $C_7 p_z$, 1% $C_8 p_x$

16. Zusammenfassung

Zur Berechnung von Energiebandstrukturen kristalliner Übergangsmetallverbindungen mit eindimensional anisotropem Aufbau und großen Einheitszellen wurden iterative Selbstkonsistenzverfahren vom *Extended*-HÜCKEL-Typ verwendet : *Self-Consistence of Charge* (SCC) und *Self-Consistence of Charge and Configuration* (SCCC). Wegen der oft hohen Symmetrien eindimensionaler Modellstrukturen der zu untersuchenden Verbindungen kam der Konstruktion von Symmetrieorbitalen besondere Bedeutung zu. Die mit Hilfe von Projektionsoperatoren erzeugten symmetrieangepaßten Linearkombinationen von *s*-, *p*- und *d*-BLOCH-Summen aller $\mathbf{C}_n$- und $\mathbf{C}_{nv}$-isogonalen Liniengruppen wurden in parametrischer Form zusammengefaßt (**Anhang D**).

Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der eindimensionalen Modellverbindungen

Cyano(phthalocyaninato)kobalt(III) ,

Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II) ,

Phthalocyaninato(μ-1,2,4,5-tetrazin)eisen(II) ,

Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II) ,

Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-eisen(II)

und Tris(thiophenolato)-eisen(III)

können nicht immer eindeutig aus den berechneten Energiebandstrukturen abgelesen werden. Das Bänderindizierungsproblem wird bei Verwendung symmetrieangepaßter Basisorbitale zwar eindeutig gelöst, die relative Stabilität von paramagnetischen *High-Spin*- und diamagnetischen *Low-Spin*-Zuständen läßt sich aber nur unter Zuhilfenahme spektraler Meßdaten abschätzen. Fehler bei der Vorhersage einer qualitativen Leitfähigkeitscharakteristik sind deshalb nicht ausgeschlossen; gemessene Aktivierungsenergien und Leitfähigkeiten stimmen oft mit der prognostizierten Charakteristik nicht überein. Am Beispiel der bekannten Kristallstruktur von Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-kobalt(II) wurde gezeigt, wie man durch geeignete Wahl eines eindimensionalen Doppelstapelmodells den gegenseitigen Einfluß benachbarter Molekülstapel untersuchen kann.

Anhang A

C_n- und C_{nv}-isogonale Liniengruppen und ihre Generatoren[1]

P	L		Generatoren
	n ungerade	n gerade	
C_n	Ln		$(C_n^s\|t)$
	Ln_p		$(C_n^s\|Fr(\frac{sp}{n})+t)$
C_{nv}	Lnm	$Lnmm$	$(C_n^s\|t), (\sigma_v C_n^s\|t)$
	Lnc	$Lncc$	$(C_n^s\|t), (\sigma_v C_n^s\|\frac{1}{2}+t)$
		$L(2q)_q mn$	$(C_{2q}^{2r}\|t), (C_{2q}^{2r+1}\|\frac{1}{2}+t),$
			$(\sigma_v C_{2q}^{2r}\|t), (\sigma_v C_{2q}^{2r+1}\|\frac{1}{2}+t)$

$n = 1, 2, 3, \ldots$
$p = 0, 1, \ldots, n-1$
$q = 1, 2, 3, \ldots$ mit $2q = n$
$Fr(x)$: gebrochenzahliger Anteil von x
$t = 0, 1, \ldots, N-1$
$s = 0, 1, \ldots, n-1$
$r = 0, 1, \ldots, q-1$

[1] [VUJIČIĆ, BOŽOVIĆ und HERBUT 1977]

Anhang B

Inäquivalente irreduzible Darstellungen aller C_n- und C_{nv}-isogonalen Liniengruppen[1]

Liniengruppen $\mathbf{L}n$
$n = 1, 2, 3, \ldots$

ID	$(C_n^s \mid t)$
${}_kA_m$	$\exp(ikta)\exp(ims\alpha)$

Liniengruppen $\mathbf{L}n_p$
$n = 2, 3, 4, \ldots$
$p = 1, 2, \ldots, n-1$

ID	$(C_n^s \mid Fr(\frac{sp}{n}) + t)$
${}_kA_m$	$\exp(ik(Fr(\frac{sp}{n}) + t)a)\exp(ims\alpha)$

$Fr(x)$: gebrochenzahliger Anteil von x

Liniengruppen $\mathbf{L}nm$
$n = 1, 3, 5, \ldots$ und
Liniengruppen $\mathbf{L}nmm$
$n = 2, 4, 6, \ldots$

ID	$(C_n^s \mid t)$	$(\sigma_v C_n^s \mid t)$
${}_kA_0$	$\exp(ikta)$	$\exp(ikta)$
${}_kB_0$	$\exp(ikta)$	$-\exp(ikta)$
${}_kE_{m,-m}$	$\exp(ikta)\mathbf{M}$	$\exp(ikta)\mathbf{PM}$
und nur für $n = 2, 4, 6, \ldots$		
${}_kA_{\frac{n}{2}}$	$(-1)^s\exp(ikta)$	$(-1)^s\exp(ikta)$
${}_kB_{\frac{n}{2}}$	$(-1)^s\exp(ikta)$	$-(-1)^s\exp(ikta)$

[1] [BOŽOVIĆ, VUJIČIĆ und HERBUT 1978]

Liniengruppen $\mathbf{L}nc$
$n = 1, 3, 5, \ldots$ und
Liniengruppen $\mathbf{L}ncc$
$n = 2, 4, 6, \ldots$

ID	$(C_n^s\|t)$	$(\sigma_v C_n^s\|\frac{1}{2}+t)$
${}_kA_0$	$\exp(ikta)$	$\exp(ik(\frac{1}{2}+t)a)$
${}_kB_0$	$\exp(ikta)$	$-\exp(ik(\frac{1}{2}+t)a)$
${}_kE_{m,-m}$	$\exp(ikta)\mathbf{M}$	$\exp(ik(\frac{1}{2}+t)a)\mathbf{PM}$
und nur für $n = 2, 4, 6, \ldots$		
${}_kA_{\frac{n}{2}}$	$(-1)^s\exp(ikta)$	$(-1)^s\exp(ik(\frac{1}{2}+t)a)$
${}_kB_{\frac{n}{2}}$	$(-1)^s\exp(ikta)$	$-(-1)^s\exp(ik(\frac{1}{2}+t)a)$

Liniengruppen $\mathbf{L}(2q)_q mc$
$n = 2q = 2, 4, 6, \ldots$

ID	$(C_n^s\|\frac{f}{2}+t)$	$(\sigma_v C_n^s\|\frac{f}{2}+t)$
${}_kA_0$	$\exp(ik(\frac{f}{2}+t)a)$	$\exp(ik(\frac{f}{2}+t)a)$
${}_kB_0$	$\exp(ik(\frac{f}{2}+t)a)$	$-\exp(ik(\frac{f}{2}+t)a)$
${}_kE_{m,-m}$	$\exp(ik(\frac{f}{2}+t)a)\mathbf{M}$	$\exp(ik(\frac{f}{2}+t)a)\mathbf{PM}$
${}_kA_{\frac{n}{2}}$	$(-1)^s\exp(ik(\frac{f}{2}+t)a)$	$(-1)^s\exp(ik(\frac{f}{2}+t)a)$
${}_kB_{\frac{n}{2}}$	$(-1)^s\exp(ik(\frac{f}{2}+t)a)$	$-(-1)^s\exp(ik(\frac{f}{2}+t)a)$

$$f = \begin{cases} 0 & \text{falls } s \text{ gerade} \\ 1 & \text{falls } s \text{ ungerade} \end{cases}$$

$s = 0, 1, \ldots, n-1$
$t = 0, 1, \ldots, N-1$
$\qquad \alpha = \dfrac{2\pi}{n}$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \exp(ims\alpha) & 0 \\ 0 & \exp(-ims\alpha) \end{pmatrix} \qquad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen (ID) entspricht der MULLIKENschen Notation :

- A , falls σ_v durch 1 dargestellt wird
- B , falls σ_v durch -1 dargestellt wird
- E für zweidimensionale Darstellungen

Die Indizes k und m der irreduziblen Darstellungen nehmen folgende Werte an :

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$$

$$m = \begin{cases} 0, \pm 1, \ldots, \pm\frac{(n-1)}{2} & \text{für } \mathbf{L}n \text{ und } \mathbf{L}n_p \text{ , falls } n \text{ ungerade} \\ 0, \pm 1, \ldots, \pm\frac{(n-2)}{2}, \frac{n}{2} & \text{für } \mathbf{L}n \text{ und } \mathbf{L}n_p \text{ , falls } n \text{ gerade} \end{cases}$$

$$m = \begin{cases} 1, 2, \ldots, \frac{(n-1)}{2} & \text{für } \mathbf{L}nm \text{ und } \mathbf{L}nc \text{ , falls } n = 3, 5, 7, \ldots \\ 1, 2, \ldots, \frac{(n-2)}{2} & \text{für } \mathbf{L}nmm, \mathbf{L}ncc \text{ und } \mathbf{L}(2q)_q mc \text{ , falls } n = 4, 6, 8, \ldots \end{cases}$$

Anhang C

Anzahl symmetrieäquivalenter Atompositionen pro Einheitszelle

Liniengruppe L	Atomlagen auf speziellen Symmetrieelementen				nichtspezielle Atomlagen
	Drehachse	Schraubenachse	Spiegelebene	Gleitspiegelebene	
Ln	1	–	–	–	n
Ln_p	–	$\frac{n}{\mathrm{ggT}(n,p)}$	–	–	n
Lnm , Lnmm	1	–	n	–	$2n$
Lnc , Lncc	2	–	–	$2n$	$2n$
L$(2q)_q mc$	2		$2q$	$4q$	$4q$

$p = 0, 1, \ldots, n-1$

$q = 1, 2, \ldots$ mit $2q = n$

$\mathrm{ggT}(n,p)$: größter gemeinsamer Teiler von n und p

Anhang D

Symmetrieangepaßte Linearkombinationen von s-, p- und d-BLOCH-Summen aller C_n- und C_{nv}-isogonalen Liniengruppen[1]

Liniengruppen $\mathbf{L}n$

$$_k\mathcal{P}(A_m)\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\} = \sum_{s=0}^{n-1} \exp(-ims\alpha)[C_n^s|0]\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\}$$

Liniengruppen $\mathbf{L}n_p$

$$_k\mathcal{P}(A_m)\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\} = \sum_{s=0}^{n-1} \exp\Big(-ik\big(Fr(\frac{sp}{n})\big)a\Big)$$
$$\exp(-ims\alpha)\big[C_n^s|Fr(\frac{sp}{n})\big]\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\}$$

Liniengruppen $\mathbf{L}nm$ und $\mathbf{L}nmm$

$$_k\mathcal{P}(\Gamma_m)\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\} = \sum_{s=0}^{n-1} \exp(-ims\alpha)\Big([C_n^s|0]\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\}$$
$$+g\cdot[\sigma_v C_n^s|0]\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\}\Big)$$

Liniengruppen $\mathbf{L}nc$ und $\mathbf{L}ncc$

$$_k\mathcal{P}(\Gamma_m)\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\} = \sum_{s=0}^{n-1} \exp(-ims\alpha)\Big([C_n^s|0]\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\}$$
$$+g\cdot\exp(-ik\frac{1}{2}a)[\sigma_v C_n^s|\frac{1}{2}]\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\}\Big)$$

Liniengruppen $\mathbf{L}(2q)_q mc$

$$_k\mathcal{P}(\Gamma_m)\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\} = \sum_{s=0}^{n-1} \exp(-ik\frac{f}{2}a)\exp(-ims\alpha)$$
$$\Big([C_n^s|\frac{f}{2}]\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\} + g\cdot[\sigma_v C_n^s|\frac{f}{2}]\Phi(k)\{\vec{r}-\vec{R}_0\}\Big)$$

$$\Gamma = \begin{cases} A,B & \text{, falls } m=0 \text{ oder } m=\frac{n}{2} \\ E & \text{, andernfalls} \end{cases} \qquad g = \begin{cases} 1 & \text{, falls } \Gamma = A \\ -1 & \text{, falls } \Gamma = B \\ 0 & \text{, falls } \Gamma = E \end{cases}$$

Alle anderen Bezeichnungen sind **Anhang B** zu entnehmen.

[1] [BOŽOVIĆ und DELHALLE 1984]

Anhang E

Extended-HÜCKEL-Matrixelemente des WOLFSBERG-HELMHOLZ-Modells

$$H_{\mu\mu}^{0,0} \overset{(8.4)}{=} V_\mu$$

$$H_{\mu\nu}^{0,t} \overset{(8.7)}{=} \frac{1}{2} F S_{\mu\nu}^{0,t}(V_\mu + V_\nu) \begin{cases} \text{falls } t = 0 \text{ und } \nu \neq \mu \\ \text{oder} \\ \text{falls } t \neq 0 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}(k) &\overset{(8.1)}{=} \sum_t \exp(ikta) H_{\mu\nu}^{0,t} = \sum_t \exp(ikta) \frac{F}{2}(V_\mu + V_\nu) S_{\mu\nu}^{0,t} \\ &= \frac{F}{2}(V_\mu + V_\nu) \sum_t \exp(ikta) S_{\mu\nu}^{0,t} \\ &\overset{(7.3)}{=} \frac{F}{2}(V_\mu + V_\nu) S_{\mu\nu}(k) \quad \text{für } \nu \neq \mu \end{aligned} \tag{8.14}$$

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu}(k) &\overset{(8.1)}{=} \sum_t \exp(ikta) H_{\mu\mu}^{0,t} = H_{\mu\mu}^{0,0} + \sum_{t \neq 0} \exp(ikta) H_{\mu\mu}^{0,t} \\ &= V_\mu + \sum_{t \neq 0} \exp(ikta) \frac{F}{2}(V_\mu + V_\mu) S_{\mu\mu}^{0,t} \\ &= V_\mu + F V_\mu \sum_{t \neq 0} \exp(ikta) S_{\mu\mu}^{0,t} \\ &\overset{(5.5)}{=} V_\mu + F V_\mu \Big(-1 + \sum_t \exp(ikta) S_{\mu\mu}^{0,t} \Big) \\ &\overset{(7.3)}{=} V_\mu \Big[1 + F \Big(S_{\mu\mu}(k) - 1 \Big) \Big] \end{aligned} \tag{8.15}$$

$$\begin{aligned} H_{ij}(k, \Gamma_m) &\overset{(6.90)}{=} \sum_\mu \sum_\nu \Theta_{\mu i}^*(k, \Gamma_m) H_{\mu\nu}(k) \Theta_{\nu j}(k, \Gamma_m) \\ &\underset{(8.15)}{\overset{(8.14)}{=}} \sum_\mu \sum_{\nu \neq \mu} \Theta_{\mu i}^*(k, \Gamma_m) \frac{F}{2}(V_\mu + V_\nu) S_{\mu\nu}(k) \Theta_{\nu j}(k, \Gamma_m) \\ &\quad + \sum_\mu \Theta_{\mu i}^*(k, \Gamma_m) V_\mu \Big[1 + F \Big(S_{\mu\mu}(k) - 1 \Big) \Big] \Theta_{\mu j}(k, \Gamma_m) \\ &\quad \text{für } i \neq j \end{aligned}$$

Äquivalente BLOCH-Summen $\Phi_\mu(k)$ besitzen in der symmetrieangepaßten Linearkombination $\Phi_i(k,\Gamma_m)$ identische Valenzorbital-Ionisierungspotentiale V_μ [SEELIG 1982] :

$$
\begin{aligned}
H_{ij}(k,\Gamma_m) &= \frac{F}{2}(V_i+V_j)\sum_\mu\sum_{\nu\neq\mu}\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)S_{\mu\nu}(k)\Theta_{\nu j}(k,\Gamma_m)\\
&\quad + V_i\Big[1+F\Big(S_{ii}(k)-1\Big)\Big]\sum_\mu\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)\Theta_{\mu j}(k,\Gamma_m)\\
&\overset{(6.76)}{=} \frac{F}{2}(V_i+V_j)\sum_\mu\sum_{\nu}\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)S_{\mu\nu}(k)\Theta_{\nu j}(k,\Gamma_m)\\
&\overset{(6.91)}{=} \frac{F}{2}(V_i+V_j)S_{ij}(k,\Gamma_m)\quad\text{für } i\neq j
\end{aligned}
\tag{8.19}
$$

$$
\begin{aligned}
H_{ii}(k,\Gamma_m) &\overset{(6.90)}{=} \sum_\mu\sum_\nu\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)H_{\mu\nu}(k)\Theta_{\nu i}(k,\Gamma_m)\\
&\underset{(8.15)}{\overset{(8.14)}{=}} \sum_\mu\sum_{\nu\neq\mu}\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)\frac{F}{2}(V_\mu+V_\nu)S_{\mu\nu}(k)\Theta_{\nu i}(k,\Gamma_m)\\
&\quad+\sum_\mu\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)V_\mu\Big[1+F\Big(S_{\mu\mu}(k)-1\Big)\Big]\Theta_{\mu i}(k,\Gamma_m)\\
&= FV_i\sum_\mu\sum_{\nu\neq\mu}\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)S_{\mu\nu}(k)\Theta_{\nu i}(k,\Gamma_m)\\
&\quad+V_i\sum_\mu\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)\Big[1+F\Big(S_{\mu\mu}(k)-1\Big)\Big]\Theta_{\mu i}(k,\Gamma_m)\\
&= FV_i\sum_\mu\sum_{\nu\neq\mu}\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)S_{\mu\nu}(k)\Theta_{\nu i}(k,\Gamma_m)\\
&\quad+V_i\Big\{\sum_\mu\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)\Theta_{\mu i}(k,\Gamma_m)\\
&\quad+F\sum_\mu\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)S_{\mu\mu}(k)\Theta_{\mu i}(k,\Gamma_m)\\
&\quad-F\sum_\mu\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)\Theta_{\mu i}(k,\Gamma_m)\Big\}\\
&\overset{(6.76)}{=} FV_i\sum_\mu\sum_{\nu\neq\mu}\Theta^*_{\mu i}(k,\Gamma_m)S_{\mu\nu}(k)\Theta_{\nu i}(k,\Gamma_m)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+ V_i \Big\{ 1 + F \sum_{\mu} \Theta^*_{\mu i}(k, \Gamma_m) S_{\mu\mu}(k) \Theta_{\mu i}(k, \Gamma_m) - F \Big\} \\
&= F V_i \Big\{ \Big[\sum_{\mu} \sum_{\nu} \Theta^*_{\mu i}(k, \Gamma_m) S_{\mu\nu}(k) \Theta_{\nu i}(k, \Gamma_m) \Big] - 1 \Big\} + V_i \\
&\overset{(6.91)}{=} V_i \Big[1 + F \Big(S_{ii}(k, \Gamma_m) - 1 \Big) \Big] \qquad (8.20)
\end{aligned}
$$

Anhang F

Ausgewählte Standard-Parametersätze für *Extended*-HÜCKEL-, SCC- und SCCC-Modellverfahren

Quellen :

[1] J. C. SLATER [1930]
[2] E. CLEMENTI und D. L. RAIMONDI [1963]
[3] G. BURNS [1964]
[4] L. C. CUSACHS und J. H. CORRINGTON [1970]
[5] J. HINZE und H. H. JAFFÉ [1962 und 1963]
[6] C. J. BALLHAUSEN und H. B. GRAY [1964]
[7] H. BASCH, A. VISTE und H. B. GRAY [1965]
[8] T. ANNO [1970]
[9] P. J. HAY, J. C. THIBEAULT und R. HOFFMANN [1975]
[10] J. W. RICHARDSON, W. C. NIEUWPOORT, R. R. POWELL und W. F. EDGELL [1962]

Umrechnungsfaktoren :

1000 $cm^{-1} \hat{=}$ 0.1239852 eV
1 eV $\hat{=}$ 8065.479 cm^{-1}

(J. P. LOWE, [1978], 556.)

Z : Kernladungszahl
VO : Valenzorbital
IP : Ionisationspotential

Z	Atom	VO	ς_1[10]	c_1[10]	ς_2[10]	c_2[10]
22	Ti	3*d*	4.55	0.4206	1.40	0.7839
23	V	3*d*	4.75	0.4560	1.50	0.7520
24	Cr	3*d*	4.95	0.4876	1.60	0.7205
25	Mn	3*d*	5.15	0.5140	1.70	0.6930
26	Fe	3*d*	5.35	0.5366	1.80	0.6678
27	Co	3*d*	5.55	0.5550	1.90	0.6460
28	Ni	3*d*	5.75	0.5683	2.00	0.6292
29	Cu	3*d*	5.95	0.5933	2.30	0.5744

Z	Atom	VO	ς[1]	ς[2]	ς[3]	IP[4] (eV)	IP[5] (eV)	IP[6] ($10^3 cm^{-1}$)
1	H	$1s$	1.0000	1.0000	1.0000	13.600	13.60	110
2	He	$1s$	1.7000	1.6875	1.6000			198
3	Li	$2s$	0.6500	0.6396	0.6000	5.390	5.39	44
4	Be	$2s$	0.9750	0.9560	0.9000	9.320	9.92	75
5	B	$2s$	1.3000	1.2881	1.2250	14.040	14.91	113
5	B	$2p$	1.3000	1.2107	1.0000	9.090	8.42	67
6	C	$2s$	1.6250	1.6083	1.5500	19.540	21.01	157
6	C	$2p$	1.6250	1.5679	1.3250	11.200	11.27	86
7	N	$2s$	1.9500	1.9237	1.8750	25.510	26.92	206
7	N	$2p$	1.9500	1.9170	1.6500	14.020	14.42	106
8	O	$2s$	2.2750	2.2458	2.2000	33.210	36.07	261
8	O	$2p$	2.2750	2.2266	1.9750	16.050	18.53	128
9	F	$2s$	2.6000	2.5638	2.5250	40.160	38.24	374
9	F	$2p$	2.6000	2.5500	2.3000	19.850	20.86	151
10	Ne	$2s$	2.9250	2.8792	2.8500			391
10	Ne	$2p$	2.9250	2.8792	2.6250			174
11	Na	$3s$	0.7333	0.8358	0.9000	5.140	5.14	42
12	Mg	$3s$	0.9500	1.1025	1.1000	7.640	8.95	62
13	Al	$3s$	1.1667	1.3724	1.3167	11.320	12.27	91
13	Al	$3p$	1.1667	1.3552	0.8667	5.980	6.47	48
14	Si	$3s$	1.3833	1.6344	1.5333	14.760	17.31	121
14	Si	$3p$	1.3833	1.4284	1.0833	7.900	9.19	63
15	P	$3s$	1.6000	1.8806	1.7500	18.170	20.20	151
15	P	$3p$	1.6000	1.6288	1.3000	10.740	12.49	82

Z	Atom	VO	ς[1]	ς[2]	ς[3]	IP[4] (eV)	IP[5] (eV)	IP[6] ($10^3 cm^{-1}$)
16	S	$3s$	1.8167	2.1223	1.9667	21.280	20.08	167
16	S	$3p$	1.8167	1.8273	1.5167	11.530	13.32	94
17	Cl	$3s$	2.0333	2.3561	2.1833	27.850	24.02	204
17	Cl	$3p$	2.0333	2.0387	1.7333	14.550	15.03	111
18	Ar	$3s$	2.2500	2.5856	2.4000			236
18	Ar	$3p$	2.2500	2.2547	1.9500			128
19	K	$4s$	0.5946	0.8738	0.6750		4.34	35
20	Ca	$4s$	0.7703	1.0995	0.8250		7.09	49
21	Sc	$3d$	1.0000	2.3733	2.0667	9.346		38
21	Sc	$4s$	0.8108	1.1581	0.9500	5.715		46
21	Sc	$4p$	0.8108		0.6000			26
22	Ti	$3d$	1.2167	2.7138	2.2833	11.976		45
22	Ti	$4s$	0.8514	1.2042	1.0750	6.006		49
22	Ti	$4p$	0.8514		0.6750			27
23	V	$3d$	1.4333	2.9943	2.5000	13.856		51
23	V	$4s$	0.8919	1.2453	1.2000	6.274		51
23	V	$4p$	0.8919		0.7500			28
24	Cr	$3d$	1.8667	3.2522	2.6500	15.473		58
24	Cr	$4s$	0.7973	1.2833	1.3000	6.258		53
24	Cr	$4p$	0.7973		0.7750			28
25	Mn	$3d$	1.8667	3.5094	2.9333	17.386		64
25	Mn	$4s$	0.9730	1.3208	1.4500	6.746		55
25	Mn	$4p$	0.9730		0.9000			29
26	Fe	$3d$	2.0833	3.7266	3.1500	17.601		70
26	Fe	$4s$	1.0135	1.3585	1.5750	7.026		57
26	Fe	$4p$	1.0135		0.9750			30

Z	Atom	VO	$\varsigma[1]$	$\varsigma[2]$	$\varsigma[3]$	IP[4] (eV)	IP[5] (eV)	IP[6] ($10^3 cm^{-1}$)
27	Co	$3d$	2.3000	3.9518	3.3667	18.375		76
27	Co	$4s$	1.0541	1.3941	1.7000	7.274		59
27	Co	$4p$	1.0541		1.0500			31
28	Ni	$3d$	2.5167	4.1765	3.5833	19.227		81
28	Ni	$4s$	1.0946	1.4277	1.8250	7.514		61
28	Ni	$4p$	1.0946		1.1250			31
29	Cu	$3d$	2.9500	4.4002	3.7333	20.138		86
29	Cu	$4s$	1.0000	1.4606	1.9250	7.746		62
29	Cu	$4p$	1.0000		1.1500			32
30	Zn	$3d$	2.9500	4.6261	4.0167	21.288		
30	Zn	$4s$	1.1757	1.4913	2.0750	7.955		76
30	Zn	$4p$	1.1757		1.2750			
31	Ga	$4s$	1.3514	1.7667	2.2375	11.546	14.58	102
31	Ga	$4p$	1.3514	1.5554	1.4000	5.671	6.75	48
32	Ge	$4s$	1.5270	2.0109	2.4000	15.056	18.57	126
32	Ge	$4p$	1.5270	1.6951	1.5625	7.815	9.43	61
33	As	$4s$	1.7027	2.2360	2.5625	18.657	16.22	142
33	As	$4p$	1.7027	1.8623	1.7250	10.056	12.16	73
34	Se	$4s$	1.8784	2.4394	2.7250	22.774	20.49	168
34	Se	$4p$	1.8784	2.0718	1.8875	10.956	14.44	87
35	Br	$4s$	2.0541	2.6382	2.8875	27.006	22.07	194
35	Br	$4p$	2.0541	2.2570	2.0500	12.431	13.10	101
36	Kr	$4s$	2.2297	2.8289	3.0500			222
36	Kr	$4p$	2.2297	2.4423	2.2125			115

Z	Atom	VO	$A(1)$ [7]	$B(1)$ [7]	$C(1)$ [7]	$A(2)$ [7]	$B(2)$ [7]	$C(2)$ [7]	$A(3)$ [7]	$B(3)$ [7]	$C(3)$ [7]
1	H	$1s$				109.84	219.20	109.70			
2	He	$1s$	109.82	301.70	198.40						
3	Li	$2s$				27.62	76.00	43.40			
4	Be	$2s$	27.64	100.30	75.10						
5	B	$2s$	27.82	120.60	113.40	27.91	119.10	122.25			
5	B	$2p$	27.78	102.40	66.75	28.02	96.10	67.00			
6	C	$2s$	27.95	141.60	156.60	28.00	141.20	171.00			
6	C	$2p$	27.95	118.20	85.80	28.03	111.95	86.90			
7	N	$2s$	28.16	162.20	206.20	28.05	163.30	226.00			
7	N	$2p$	28.16	133.20	106.40	30.01	114.00	129.40			
8	O	$2s$	27.95	184.60	260.80	27.49[8]	188.13[8]	285.55[8]			
8	O	$2p$	27.94	149.75	127.40	27.76	145.20	126.40			
9	F	$2s$	28.07	205.70	323.60	28.46[8]	204.02[8]	362.98[8]			
9	F	$2p$	27.93	165.50	150.40	28.22	157.70	155.10			
10	Ne	$2s$	28.29	227.00	390.90						
10	Ne	$2p$	28.25	180.20	173.90						
11	Na	$3s$				13.18	68.00	41.00			
12	Mg	$3s$	13.13	78.20	61.25						
13	Al	$3s$	13.15	89.00	90.80	9.50	103.60	89.40			
13	Al	$3p$	13.29	71.10	47.85	12.44	75.65	42.80			
14	Si	$3s$	13.08	99.90	119.60	11.12	118.20	111.20			
14	Si	$3p$	13.02	81.70	62.50	8.82	110.70	19.40			
15	P	$3s$	14.27	106.70	151.40						
15	P	$3p$	15.25	83.90	81.60	14.25	83.85	100.10			

Z	Atom	VO	$A(1)$ [7]	$B(1)$ [7]	$C(1)$ [7]	$A(2)$ [7]	$B(2)$ [7]	$C(2)$ [7]	$A(3)$ [7]	$B(3)$ [7]	$C(3)$ [7]
16	S	$3s$	12.23	124.00	166.70						
16	S	$3p$	13.17	98.50	93.40	13.88	94.90	99.70			
17	Cl	$3s$	13.70	126.70	203.80						
17	Cl	$3p$	13.49	106.30	110.40	13.40	106.40	116.00			
18	Ar	$3s$	13.24	138.60	235.60						
18	Ar	$3p$	13.36	116.60	127.50						
19	K	$4s$				8.09	53.50	34.70			
20	Ca	$4s$									
21	Sc	$3d$									
21	Sc	$4s$									
21	Sc	$4p$									
22	Ti	$3d$	17.15	60.85	27.40	18.45	77.85	44.60	18.45	76.75	55.40
22	Ti	$4s$	9.30	50.40	48.60	9.30	58.50	57.20	9.30	55.00	66.00
22	Ti	$4p$	7.80	35.60	26.90	7.80	48.90	35.90	7.80	48.90	34.40
23	V	$3d$	15.80	68.00	31.40	14.00	87.00	51.40	14.00	87.30	61.40
23	V	$4s$	8.55	54.15	51.00	8.55	62.95	60.40	8.55	57.55	70.60
23	V	$4p$	7.45	45.45	27.70	7.45	50.85	36.80	7.45	50.85	36.40
24	Cr	$3d$	14.75	74.75	35.10	9.75	95.95	57.90	9.75	96.95	67.70
24	Cr	$4s$	8.05	57.55	53.20	8.05	66.85	63.30	8.05	60.45	74.70
24	Cr	$4p$	7.25	47.55	28.40	7.25	52.85	37.80	7.25	52.85	38.10
25	Mn	$3d$	14.10	80.80	38.60	5.50	105.00	64.10	5.50	106.00	74.30
25	Mn	$4s$	7.60	60.90	55.30	7.60	70.30	65.90	7.60	63.80	78.30
25	Mn	$4p$	7.20	49.30	29.20	7.20	55.20	38.80	7.20	55.20	39.40
26	Fe	$3d$	13.80	86.20	41.90	13.80	101.50	70.00	13.80	101.90	81.20
26	Fe	$4s$	7.35	63.85	57.30	7.35	73.05	68.30	7.35	67.35	81.40
26	Fe	$4p$	7.30	50.80	29.90	7.30	57.80	39.70	7.30	57.80	40.30

Z	Atom	VO	$A(1)$ [7]	$B(1)$ [7]	$C(1)$ [7]	$A(2)$ [7]	$B(2)$ [7]	$C(2)$ [7]	$A(3)$ [7]	$B(3)$ [7]	$C(3)$ [7]
27	Co	$3d$	13.85	91.15	44.80	13.85	106.25	75.60	13.85	105.55	88.40
27	Co	$4s$	7.25	66.65	59.10	7.25	75.25	70.50	7.25	71.35	84.00
27	Co	$4p$	7.55	51.95	30.70	7.55	60.65	40.70	7.55	60.65	40.80
28	Ni	$3d$	14.20	95.50	47.60	14.20	110.70	80.90	14.20	108.20	95.90
28	Ni	$4s$	7.35	69.05	60.80	7.35	77.05	72.30	7.35	75.65	86.00
28	Ni	$4p$	7.95	52.85	31.40	7.95	63.75	41.60	7.95	63.75	40.90
29	Cu	$3d$	32.91[9]	45.41[9]	85.98[9]						
29	Cu	$4s$	7.60[9]	71.30[9]	62.27[9]						
29	Cu	$4p$	8.47[9]	53.55[9]	32.10[9]						
30	Zn	$3d$									
30	Zn	$4s$									
30	Zn	$4p$									
31	Ga	$4s$									
31	Ga	$4p$									
32	Ge	$4s$									
32	Ge	$4p$									
33	As	$4s$									
33	As	$4p$									
34	Se	$4s$									
34	Se	$4p$									
35	Br	$4s$									
35	Br	$4p$									
36	Kr	$4s$									
36	Kr	$4p$									

Anhang G

Programmbeschreibung

Zur Berechnung der *Extended*-HÜCKEL-, SCC- und SCCC-Orbitalenergien von Molekülen und eindimensionalen Kristallen wurde ein in zwei Segmente unterteiltes FORTRAN-Programmsystem entworfen. Die Symmetrieanpassung der Orbitalbasis ist vorgesehen für alle Punktgruppensymmetrien $\mathbf{C}_n$ und $\mathbf{C}_{nv}$ bzw. für alle dazu isogonalen Liniengruppensymmetrien aus **Anhang A**.

Das erste Programmsegment (Vorprogramm) erzeugt sämtliche Eingabedateien des zweiten Programmteils (Rechenprogramm), berechnet dessen Speicherbedarf und generiert dessen kurzes FORTRAN-Hauptprogramm mit der berechneten Felddimensionierung. Das übersetzte, vom ersten Programmteil erzeugte Hauptprogramm wird zusammen mit den übersetzten Routinen des zweiten Segments zu einem ausführbaren zweiten Programmteil gebunden.

Für das Vorprogramm sind drei Eingabearten vorgesehen :

1. Die *Bildschirmeingabe* verlangt die Angabe der Stoffklasse (Molekül oder eindimensionaler Kristall), der Symmetriegruppe, der Anzahl aller Atomfamilien, der Ladung, sowie der Anzahl von Elektronen, die ungepaart bleiben sollen (pro Einheitszelle). Bei eindimensional kristallinen Verbindungen sind außerdem die Einheitszellenlänge und die Anzahl von Wellenzahlen der ersten BRILLOUIN-Zone, deren Kristallorbitalenergien zu berechnen sind, anzugeben. Für jede Atomfamilie wird ferner die Eingabe des chemischen Symbols und der kartesischen Koordinaten eines Atomrepräsentanten verlangt, sowie ein Methodenparameter (für *Extended*-HÜCKEL, SCC oder SCCC). Aus den am Bildschirm eingegebenen Daten wird eine Datei erzeugt, die als Eingabedatei für den zweiten Eingabemodus dient.
2. Die *Dateieingabe* liest die von der Bildschirmeingabe erzeugte Datei und erzeugt eine zweite, formatierte Datei, in die eine Voreinstellung sämtlicher übriger Eingabeparameter (Orbitalexponenten, VOIP, Interpolationskoeffizienten usw.) eingetragen wird. Auch die Ausgabeoptionen für den zweiten Programmteil werden voreingestellt.

3. Der dritte Eingabemodus (*Formblatteingabe*) liest die von der Dateieingabe erzeugte formatierte Datei und erzeugt die endgültigen Eingabedateien des zweiten Programmteils. Es besteht die Möglichkeit, die Voreinstellung der zweiten Eingabe durch Edieren der formatierten Datei vor Beginn der dritten Eingabe zu modifizieren.

Der ausführbare zweite Programmteil liest sämtliche von Vorprogramm generierten Eingabedaten und führt die Rechnung durch. Die Ausgabe erfolgt auf dem Bildschirm und auf vier verschiedene Dateien. Eine davon enthält die Valenzorbital-Ionisationspotentiale des letzten Iterationszyklus, mit denen das Rechenprogramm bei Bedarf neu gestartet werden kann; eine andere enthält Daten für die Weiterverarbeitung mit einem Plotter. Als Zwischenergebnisse werden Überlappungsmatrizen sowie blockdiagonalisierte Überlappungsmatrizen der nichtorthogonalen und der orthogonalisierten Funktionenbasis extern gespeichert.

Bibliographie

S. ALVAREZ und E. CANADELL, "Symmetry Constraints to the Electrical Conductivity of Partially Oxidized Stacks of Metal Bis(dioximates)", *Solid State Commun.* **50** [1984], 141–144.

J. H. AMMETER, H.-B. BÜRGI, J. C. THIBEAULT und R. HOFFMANN, "Counterintuitive Orbital Mixing in Semiempirical and ab Initio Molecular Orbital Calculations", *J. Am. Chem. Soc.* **100** [1978], 3686–3692.

J.-M. ANDRÉ, "Quantum Mechanical Methods for Regular Polymers", *Adv. Quantum Chem.* **12** [1980], 65–102.

J.-M. ANDRÉ und J. DELHALLE, "LCAO Methods for Band Structure Calculations of Polymers", in: J.-M. ANDRÉ, J. DELHALLE und J. LADIK (Hrsg.), *Quantum Theory of Polymers*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Holland) [1978], 1–22.

J.-M. ANDRÉ, J. DELHALLE, G. KAPSOMENOS und G. LEROY, "On the Need for Computing Derivatives of Energy Bands in Band Structure Calculations", *Chem. Phys. Lett.* **14** [1972], 485–488.

T. ANNO, "Valence Orbital Ionization Potentials of $1s^2 2s^m 2p^n$ Atoms and Ions", *Theoret. chim. Acta (Berl.)***18** [1970], 223–234.

H. BASCH, A. VISTE und H. B. GRAY, "Valence Orbital Ionization Potentials from Atomic Spectral Data", *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **3** [1965], 458–464.

C. J. BALLHAUSEN und H. B. GRAY, "The Electronic Structure of the Vanadyl Ion", *Inorg. Chem.* **1** [1962], 111–122.

C. J. BALLHAUSEN und H. B. GRAY, "Molecular Orbital Theory : An Introductory Lecture Note and Reprint Volume",W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam [1964], 92–132.

K. BECHGAARD und D. JÉROME, "Supraleiter als Kunststoff", *Spektrum der Wissenschaft* **9** [1982], 38–48.

U. BERGER und J. STRÄHLE, "Polymere Thiolatokomplexe $[M(SPh)_3]_\infty$ der Metalle Molybdän, Wolfram, Eisen und Ruthenium mit linearen Metallketten. Synthese und Struktur von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3 \cdot 2(CH_3)_2CO$", *Z. anorg. allg. Chem.* **516** [1984], 19–29.

M. C. BÖHM, "A CNDO/INDO Crystal Orbital Model for Transition Metal Polymers of the 3d Series – Basis Equations", *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **62** [1983], 351–372.

I. BOŽOVIĆ, "Irreducible representations of the symmetry groups of polymers: IV. The relevant subset of a line group", *J. Phys. A: Math. Gen.* **15** [1982], 2661–2664.

I. BOŽOVIĆ, "Possible band-structure shapes of quasi-one-dimensional solids", *Phys. Rev.* **B29** [1984], 6586–6599.

I. BOŽOVIĆ und J. DELHALLE, "Symmetry-adapted linear combination of atomic orbital bases and band-structure computation for quasi-one-dimensional solids", *Phys. Rev. B* **29** [1984], 4733–4746.

I. BOŽOVIĆ und M. VUJIČIĆ, "Irreducible representations of the symmetry groups of polymer molecules II", *J. Phys. A: Math. Gen.* **14** [1981], 777–795.

I. BOŽOVIĆ, M. VUJIČIĆ und F. HERBUT, "Irreducible representations of the symmetry groups of polymer molecules I", *J. Phys. A: Math. Gen.* **11** [1978], 2133–2147.

B. H. BRANDOW, "Theory of Mott Insulators", *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **10** [1976], 417–434.

G. BURNS, "Atomic Shielding Parameters", *J. Chem. Phys.* **41** [1964], 1521–1522.

E. CANADELL und S. ALVAREZ, "Theoretical Study of the Electrical Behavior of One-Dimensional Metallophthalocyanines and Related Metallomacrocyclic Compounds", *Inorg. Chem.* **23** [1984], 573–579.

E. CLEMENTI und D. L. RAIMONDI, "Atomic Screening Constants from SCF Functions", *J. Chem. Phys.* **38** [1963], 2686–2689.

L. C. CUSACHS, "Semiempirical Molecular Orbitals for General Polyatomic Molecules. II. One-Electron Model Prediction of the H-O-H Angle", *J. Chem. Phys.* **43** [1965], S157–S159.

L. C. CUSACHS und J. H. CORRINGTON, "Atomic Orbitals for Semiempirical Molecular Orbital Calculations", in: O. SINANOĞLU, K. B. WIBERG, *Sigma Molecular Orbital Theory*, Yale University Press, New Haven und London [1970], 256–272.

J. DELHALLE und S. DELHALLE, "Computation of the Electronic Density of States Distributions of Stereoregular Polymers", *Int. J. Quantum Chem.* **11** [1977], 349–358.

J. DELHALLE, D. THELEN und J.-M. ANDRÉ, "B.I.P. An Interactive Graphic System for Indexing Energy Bands of Model Polymers", *Computers & Chemistry* **3** [1979], 1–3.

A. J. EPSTEIN und J. S. MILLER, "Eindimensionale Leiter", *Spektrum der Wissenschaft* **12** [1979], 63–71.

W. HABERDITZL, "Quantenchemie, Band 4 : Komplexverbindungen", Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg [1979]

M. HANACK, "Organische Leiter", *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **28** [1980], 632–635.

M. HANACK, "Synthesis and Properties of Conducting Bridged Macrocyclic Metal Complexes", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **105** [1984], 133–149.

P. J. HAY, J. C. THIBEAULT und R. HOFFMANN, "Orbital Interactions in Metal Dimer Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **97** [1975], 4884–4899.

J. HINZE und H. H. JAFFÉ, "Electronegativity. I. Orbital Electronegativity of Neutral Atoms", *J. Am. Chem. Soc.* **84** [1962], 540–546.

J. HINZE und H. H. JAFFÉ, "Electronegativity. IV. Orbital Electronegativities of the Neutral Atoms of the Periods Three A and Four A and of Positive Ions of Periods One and Two", *J. Phys. Chem.* **67** [1963], 1501–1506.

R. HOFFMANN, "An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons", *J. Chem. Phys.* **39** [1963], 1397–1412.

A. IMAMURA, "Electronic Structure of Polymers Using the Tight-Binding Approximation. I. Polyethylene by the Extended Hückel Method", *J. Chem. Phys.* **52** [1970], 3168–3175.

D. JÉROME und H. J. SCHULZ, "Organic conductors and superconductors", *Adv. Phys.* **31** [1982], 299–490.

M. KERTÉSZ, "Electronic Structure of Polymers", *Adv. Quantum Chem.* **15** [1982], 161–214.

F. KUBEL und J. STRÄHLE, "Polymere Dimethyl- und Diphenylglyoximatokomplexe des Cobalts und Eisens mit Pyrazin als Brückenligand. Die Kristallstruktur des Bis(dimethylglyoximato)-pyrazin-cobalt(II)", *Z. Naturforsch.* **36b** [1981], 441–446.

F. KUBEL und J. STRÄHLE, "Die Kristallstruktur von polymerem Bis(dimethyl-glyoximato)-pyrazin-eisen(II)", *Z. Naturforsch.* **38b** [1983], 258–259.

W. KUTZELNIGG, "Einführung in die Theoretische Chemie, Band 2 : Die chemische Bindung", Verlag Chemie, Weinheim [1975].

W. A. LITTLE, "Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor", *Phys. Rev. A* **134** [1964], 1416–1424.

W. A. LITTLE, "Exciton Mechanism of Superconductivity", in: H. J. Keller (Hrsg.), *Low-Dimensional Cooperative Phenomena*, Plenum Press, New York und London [1974], 35–44.

J. P. LOWE, "Quantum Chemistry", Academic Press, Inc., New York, San Francisco und London [1978]

I. MAYER, "Bond Order and Valence : Relations to Mulliken's Population Analysis", *Int. J. Quantum Chem.* **26** [1984], 151–154.

W. L. McCUBBIN und F. A. TEEMULL, "Extension of Some Theorems on the Eigenvalue Spectra of One-Dimensional Systems To Linear Chains", *Phys. Rev. A* **6** [1972], 2478–2483.

J. METZ und M. HANACK, "Synthesis, Characterization, and Conductivity of (μ-Cyano)(phthalocyaninato)cobalt(III)", *J. Am. Chem. Soc.* **105** [1983], 828–830.

J. S. MILLER und A. J. EPSTEIN, "One-Dimensional Inorganic Complexes", *Prog. Inorg. Chem.* **20** [1976], 1–151.

Y. ORIHASHI, N. KOBAYASHI, E. TSUCHIDA, H. MATSUDA, H. NAKANISHI und M. KATO, "Highly Conductive Single Crystals of Metallophthalocyanine", *Chem. Lett.* [1985], 1617–1620.

J. W. RICHARDSON, W. C. NIEUWPOORT, R. R. POWELL und W. F. EDGELL, "Approximate Radial Functions for First-Row Transition-Metal Atoms and Ions. I. Inner-Shell, 3*d* and 4*s* Atomic Orbitals", *J. Chem. Phys.* **36** [1962], 1057–1061.

A. M. SCHAFFER, M. GOUTERMAN und E. R. DAVIDSON, "Porphyrins XXVIII. Extended Hückel Calculations on Metal Phthalocyanines and Tetrazaporphins", *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **30** [1973], 9–30.

H. L. SCHLÄFER und G. GLIEMANN, "Einführung in die Ligandenfeldtheorie", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main [1967]

O. SCHNEIDER und M. HANACK, "Phthalocyaninatoeisen mit Pyrazin als zweizähnigem Brückenliganden", *Angew. Chem.* **92** [1980], 391–393.

O. SCHNEIDER und M. HANACK, "Polymeres, elektrisch leitfähiges Phthalocyaninato(μ-s-tetrazin)eisen", *Angew. Chem.* **95** [1983], 804–805.

F. F. SEELIG, "Synthesis and Properties of a New Kind of One-Dimensional Conductors, 2. Extended Hückel Calculations on the Energy Band Structure", *Z. Naturforsch.* **34a** [1979], 986–992.

F. F. SEELIG, "Synthesis and Properties of a New Kind of One-Dimensional Conductors, 25. Extended Hückel Calculations on the Energy Band Structure of CN- and N-Bridged Co(III)-Phthalocyanine", *Z. Naturforsch.* **37a** [1982], 1158–1164.

D. M. SILVER und K. RUEDENBERG, "Overlap Integrals over Slater-Type Atomic Orbitals", *J. Chem. Phys.* **49** [1968], 4301–4305.

J. C. SLATER, "Atomic Shielding Constants", *Phys. Rev.* **36** [1930], 57–64.

B. T. SMITH, J. M. BOYLE, J. J. DONGARRA, B. S. GARBOW, Y. IKEBE, V. C. KLEMA, C. B. MOLER, "Matrix Eigensystem Routines - EISPACK Guide", 2.Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg und New York [1976]

H. SPÄTH, "Spline-Algorithmen zur Konstruktion glatter Kurven und Flächen", R. Oldenbourg Verlag, München und Wien [1973]

L. E. SUTTON (Hrsg.), "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956–1959", The Chemical Society, Burlington House, London, W.1 [1965]

A. SZABO, N. S. OSTLUND, "Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", Macmillan Publishing Co., Inc. New York, Collier Macmillan Publishers London [1982]

M. VUJIČIĆ, I. B. BOŽOVIĆ und F. HERBUT, "Construction of the symmetry groups of polymer molecules", *J. Phys. A : Math. Gen.* **10** [1977], 1271–1279.

B.-C. WANG, W. P. SCHAEFER und R. E. MARSH, "The Crystal Structure of Pentacyanocobalt(III)-μ-cyano-pentaamminecobalt (III) Monohydrate", *Inorg. Chem.* **10** [1971], 1492–1497.

M.-H WHANGBO, "Mott-Hubbard condition for electron localization in the Hartree-Fock band theory", *J. Chem. Phys.* **70** [1979], 4963–4966.

M.-H WHANGBO, "Effect of Electron-Electron Repulsion on the Band Orbital Occupancy of a Partially Filled Degenerate Band", *Inorg. Chem.* **19** [1980], 1728–1731.

M.-H WHANGBO, "On the relative stability of the metallic and the insulating states of a half-filled band", *J. Chem. Phys.* **73** [1980], 3854–3861.

M.-H WHANGBO, "Electronic factors leading to Peierls and spin-Peierls distortions : Effects of pairing-distortion on the electronic properties of the metallic and the insulating states of a half-filled band", *J. Chem. Phys.* **75** [1981], 4983–4996.

M.-H WHANGBO, "Band Structures of One-Dimensional Inorganic, Organic, and Polymeric Conductors", in: J. S. MILLER (Hrsg.), *Extended Linear Chain Compounds*, Band 2, Plenum Press, New York [1982], 127–158.

M.-H. WHANGBO, "Structural and Electronic Properties of Linear Chain Compounds and Their Molecular Analogies", *Acc. Chem. Res.* **16** [1983], 95–101.

M.-H. WHANGBO, M. J. FOSHEE und R. HOFFMANN, "Band Structures of Face-Sharing Octahedral MX_3^{n-} Chains", *Inorg. Chem.* **19** [1980], 1723–1728.

M.-H. WHANGBO and R. HOFFMANN, "The Band Structure of the Tetracyanoplatinate Chain", *J. Am. Chem. Soc.* **100** [1978], 6093–6098.

M.-H. WHANGBO, R. HOFFMANN und R.B. WOODWARD, "Conjugated one and two dimensional polymers", *Proc. R. Soc. Lond.* **A366** [1979], 23–46.

M.-H. WHANGBO und K. R. STEWART, "Importance of the Phthalocyanine Ring Carbon π-Orbitals in the Electrical Conduction of Metal Phthalocyanine Polymers", *Isr. J. Chem.* **23** [1983], 133–138.

J. H. WILKINSON, "The Algebraic Eigenvalue Problem", Oxford University Press, London [1965]

M. WOLFSBERG und L. HELMHOLZ, "The Spectra and Electronic Structure of the Tetrahedral Ions MnO_4^-, CrO_4^{2-}, and ClO_4^-", *J. Chem. Phys.* **20** [1952], 837–843.

W. A. YERANOS, "Reciprocal Mean for the Semiempirical Evaluation of Resonance Integrals", *J. Chem. Phys.* **44** [1966], 2207–2208.

J. ZUPAN, "Computer Program for the Evaluation of Overlap Integrals", *Croat. Chem. Acta* **46** [1974], 199–207.
Erratum : *Croat. Chem. Acta* **47** [1975], C1.

Lebenslauf

Wolfhard Hans Gerhard Koch, geboren am 7. Juni 1951 in Rauschenberg bei Marburg (Lahn) als Sohn von Walter Koch und Gertraud Koch, geb. Neumann.

1958–1962 :	Grundschule in Marburg und Rottweil (Neckar)
1962–1970 :	Leibniz-Gymnasium Rottweil Reifeprüfung am 24. Juni 1970
Okt. 1970 :	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Tübingen
Apr. 1971 :	zusätzliche Immatrikulation im Fachbereich Philosophie
18. Febr. 1972 :	Zwischenprüfung in Philosophie
15. Juli 1974 :	Diplom-Vorprüfung in Chemie
1974–1975 :	Chemie- und Philosophiestudium an der Universität Frankfurt (Main)
10. Juli 1980 :	Diplomprüfung in Chemie an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Tübingen Titel der Diplomarbeit : "*Extended*-HÜCKEL-Rechnungen zur Energiebandstruktur eines neuen Typs von eindimensionalen Leitern"
1981 :	Teilnahme am "*International Summer Institute in Quantum Chemistry and Solid-State Physics*" in Helsinki (Finnland) und Uppsala (Schweden)
1981–1984 :	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen
1981–1986 :	Anfertigung der vorliegenden Dissertation : "*Extended*-HÜCKEL-Berechnung der Energiebandstruktur von Übergangsmetallverbindungen mit eindimensionaler Kristallgeometrie" unter der Anleitung von Prof. Dr. F. F. Seelig am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Tübingen

Meine naturwissenschaftlichen Lehrer waren folgende Professoren und Dozenten :

Baumann, Bayer, Braun, Brendle, Dähn, Fischer, Gauglitz, Gönnenwein, Häfelinger, Hagenmaier, Hadeler, Hanack, D. Hoffmann, V. Hoffmann, Jung, Karfunkel, Kemmler-Sack, Krüger, Krug, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, Müller, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Pracht, Rau, Rössler, Rüdorff, Rundel, Seelig, Strähle, Stumpp, Suhr und Zeil.